

# **Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen**

## **DISSERTATION**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt im  
Fachbereich Physik der  
Universität Duisburg-Essen**

von

Dipl.-Phys. Andreas Janzen  
geboren am 11.01.1975  
in Emsdetten (Westfalen)

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Horn von Hoegen  
Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Stefan Thomae

Tag der mündlichen Prüfung:

25. Juni 2010



---

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines Experimentes zur Untersuchung der atomaren Dynamik an Kristalloberflächen mittels zeitaufgelöster Elektronenbeugung beschrieben. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit Hilfe von 50 fs kurzen Infrarot-Laserpulsen optisch angeregt. Nach einer variablen Zeitspanne von einigen ps bis wenigen ns vor oder nach der optischen Anregung erfolgt die Abfrage des Momentanzustandes der Probe durch Streuung eines wenige ps kurzen Elektronenpulses an der Oberfläche. Aus der Intensitätsverteilung des dabei entstehenden Beugungsbildes lassen sich Rückschlüsse auf die Größe und Symmetrie der Einheitszelle, sowie auf die Temperatur der Oberfläche ziehen. Durch eine Aneinanderreihung derartiger Momentaufnahmen ist es möglich, die Relaxation des Kristallgitters nach der optischen Anregung der Oberfläche zu rekonstruieren. Das Kernstück des experimentellen Aufbaus bildet eine Elektronenkanone, in der ein 50 fs-kurzer Ultraviolett-Laserpuls durch Photoemission aus einem wenige nm dünnen Au-Film in einen ps-Elektronenpuls konvertiert wird. Die eingehende Charakterisierung der Photokathode, mit der die Konversion realisiert wird, lieferte Erkenntnisse, die auch für den Aufbau nachfolgender, verbesserter Elektronenkanonen wertvoll sein können. Die erreichbare Zeitauflösung der beschriebenen Beugungsexperimente beträgt etwa 20-30 ps. Sie ist bedingt durch den flachen Einfallswinkel der Elektronen auf die Probe, der erforderlich ist, um die Oberflächenempfindlichkeit der Messung zu gewährleisten.

Als erstes Untersuchungsobjekt für die zeitaufgelösten Beugungsexperimente diente ein 5.5 nm dünner, epitaktischer Bi-Film auf einem Si(001)-Substrat, das während der Messung auf 85 K abgekühlt wurde. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur nach der Absorption des optischen Anregungspulses folgt keinem simplen Wärmeleitungsmodell. Stattdessen läßt sich die beobachtete exponentielle Relaxation der Oberflächentemperatur mit einer Zeitkonstante von etwa 640 ps qualitativ durch die Existenz einer endlichen Grenzflächenwärmeleitfähigkeit zwischen dem Bi-Film und dem Si-Substrat erklären. Diese ist auf die Unstetigkeit der Schallgeschwindigkeiten und Massendichten von Bi und Si zurückzuführen, die zur Reflexion eines Großteils der Phononen führen, die aus dem angeregten Bi-Film kommend auf die Grenzfläche treffen. Die Wärmeleitfähigkeit der Bi/Si-Grenzfläche wurde im Rahmen zweier einfacher Modelle berechnet und mit dem experimentell bestimmten Wert verglichen. Dabei betrug die Abweichung zwischen Experiment und Modell *nur* 30%, was – verglichen mit der Gesamtheit der Untersuchungen zu dieser Thematik – eine recht gute Übereinstimmung darstellt. Dieser Umstand wird auf die abrupte und glatte Bi/Si-Grenzfläche und die geringe Dichte von Gitterfehlern im Bi-Film zurückgeführt. Dünne Bi-Filme auf Si(001) stellen daher ein Modellsystem dar, an dem die Phononendynamik in Nanostrukturen ohne unnötige Komplikationen studiert werden kann. Da im vorliegenden Fall die Bi-Schichtdicke geringer als die mittlere freie Weglänge der Phononen ist, stellt sich für weitergehende Untersuchungen die Frage nach dem Einfluss der verschiedenen Phononen-Streuprozesse auf die Transmission der Phononen über die Bi/Si-Grenzfläche und somit auf das Abkühlverhalten des Bi-Filmes.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Überblick: Energiedissipation in Metallen . . . . .	5
2.2. Das Debye-Modell . . . . .	9
2.3. Gitterschwingungen und atomaren Struktur . . . . .	11
2.4. Energietransport durch Phononen . . . . .	15
2.4.1. Beiträge zur Phononen-Streuung . . . . .	15
2.4.2. Wärmeleitung in Wismut . . . . .	18
2.4.3. Wärmeleitung in Silizium . . . . .	20
2.5. Wärmeleitung an Grenzflächen . . . . .	21
2.5.1. Das Acoustic Mismatch Model (AMM) . . . . .	23
2.5.2. Das Diffuse Mismatch Model (DMM) . . . . .	26
2.6. Elektronenbeugung . . . . .	28
2.6.1. LEED und RHEED . . . . .	28
2.6.2. Auswirkungen der inelastischen Streuung auf das Reflexprofil . . .	36
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>45</b>
3.1. Das Konzept der UED-Messungen . . . . .	45
3.2. Die ps-RHEED-Apparatur . . . . .	45
3.2.1. Das Vakuumsystem . . . . .	45
3.2.2. Cryostat und Probenhalter . . . . .	48
3.2.3. Der Bi-Verdampfer . . . . .	49
3.3. Die ps-Elektronenkanone . . . . .	50
3.3.1. Präparation der Photokathoden . . . . .	51
3.3.2. Simulation der Elektronenoptik . . . . .	62
3.4. Lasersystem und Pump-Probe-Aufbau . . . . .	65
3.4.1. Das fs-Lasersystem . . . . .	65
3.4.2. Der Pump-Probe-Aufbau . . . . .	67
3.5. Durchführung der UED-Experimente . . . . .	68
3.6. Charakterisierung der Elektronenkanone . . . . .	72
3.6.1. Abschätzung der Zeitauflösung . . . . .	72
3.6.2. Räumliches Auflösungsvermögen . . . . .	82
<b>4. Bi-Filme auf Si(001)</b>	<b>89</b>
4.1. Die reine Si(001)-Oberfläche . . . . .	89
4.1.1. Volumeneigenschaften von Silizium . . . . .	89
4.1.2. Das Dimer-Modell der Si(001)-Oberfläche . . . . .	90

---

4.1.3.	Präparation der sauberen Si(001)-Oberfläche . . . . .	95
4.1.4.	Auswahl eines geeigneten Adsorbates . . . . .	96
4.2.	Morphologie der Bi-Filme . . . . .	98
4.2.1.	Volumeneigenschaften von Bi . . . . .	98
4.2.2.	Die Bi(111)-Oberfläche: Einkristalle und Bi(111)/Si(001) . . . . .	104
4.2.3.	Temperaturabhängigkeit des Reflexprofils im RHEED . . . . .	110
<b>5.</b>	<b>Zeitaufgelöste Beugungsexperimente</b>	<b>121</b>
5.1.	Transienter Intensitätsverlauf: Bi auf Si(001) . . . . .	121
5.1.1.	Vorbereitung des Experimentes . . . . .	121
5.1.2.	Messung der transienten Oberflächentemperatur . . . . .	121
5.2.	Die Wärmeleitfähigkeit der Bi/Si(001)-Grenzfläche . . . . .	129
5.2.1.	Bestimmung aus den experimentellen Daten . . . . .	129
5.2.2.	Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Diffuse Mis- match Model . . . . .	131
5.2.3.	Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Acoustic Mis- match Model . . . . .	133
5.2.4.	Beitrag der optischen Phononen zur Grenzflächen-Wärmeleitfä- higkeit . . . . .	139
5.2.5.	Energietransport durch angeregte Ladungsträger . . . . .	141
5.2.6.	Transiente Änderung des Reflexprofils . . . . .	148
5.2.7.	Zusammenfassung und Einordnung der Teilergebnisse . . . . .	153
5.3.	Verbesserung der Zeitauflösung . . . . .	159
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>A.</b>	<b>Berechnung der Pulsverbreiterung durch Raumladungseffekte</b>	<b>167</b>
<b>B.</b>	<b>Bestimmung von Einfallswinkel und Linienprofilen aus RHEED-Bildern</b>	<b>171</b>
<b>C.</b>	<b>Eigene Publikationen und Präsentationen</b>	<b>177</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Illustration des Zwei-Temperatur-Modells . . . . .	7
2.2. Zustandsdichte der akustischen Phononen in der Debye-Näherung . . . . .	10
2.3. Modell einer linearen Kette von Atomen . . . . .	13
2.4. Dispersionsrelation für eine zweiatomige Basis . . . . .	14
2.5. Phononen-Streuung: N- und U-Prozess . . . . .	17
2.6. Wärmeleitfähigkeit von Bi-Kristallen . . . . .	19
2.7. Wärmeleitfähigkeit von Si-Kristallen . . . . .	21
2.8. Phononenstreuung im <i>Acoustic</i> und <i>Diffuse Mismatch Model</i> . . . . .	24
2.9. Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Si . . . . .	29
2.10. Streugeometrie im LEED-Experiment . . . . .	31
2.11. Streugeometrie im RHEED-Experiment . . . . .	34
2.12. Auswirkungen von Defektstrukturen auf das RHEED-Beugungsbild . . . . .	35
2.13. Vergleich der Hochtemperaturnäherung des Debye-Waller-Faktors mit der exakten Lösung . . . . .	41
2.14. Relative Intensität der Null-, Ein- und Multi-Phononen-Beiträge . . . . .	43
3.1. Schematische Darstellung des Pump-Probe-Prinzips . . . . .	46
3.2. Schematische Darstellung des Vakuum-Systems . . . . .	47
3.3. Vorder- und Rückansicht des Probenhalters . . . . .	48
3.4. Fotografie des thermischen Bi-Verdampfers . . . . .	50
3.5. Fotografie der ps-Elektronenkanone . . . . .	51
3.6. Maßstabgerechte Darstellung der ps-Elektronenkanone . . . . .	52
3.7. Fotografie einer Photokathode (Au/W/Saphir) . . . . .	53
3.8. Variation des Photostromes mit der Au-Filmdicke . . . . .	54
3.9. Erklärung der Schichtdickenabhängigkeit des Photostromes . . . . .	55
3.10. Transiente Entwicklung des Photostromes bei längerer Beleuchtung . . . . .	57
3.11. PEEM-Bilder einer Photokathode vor und nach Au-Deposition . . . . .	58
3.12. Flugzeitspektren der aus einer Photokathode ausgelösten Elektronen . . . . .	61
3.13. Verlauf der Äquipotentiallinien an der Anodenblende . . . . .	63
3.14. Simulation der Elektronentrajektorien mit SIMION . . . . .	64
3.15. Schema des verwendeten Lasersystems . . . . .	66
3.16. Anordnung der optischen Komponenten . . . . .	69
3.17. Beugungsbild mit und ohne Gegenfeld am Detektor . . . . .	70
3.18. Modell des Elektronenpulses zur Simulation der Pulsdauer . . . . .	73
3.19. Entwicklung der Dauer und Energieverteilung des Elektronenpulses als Funktion der Driftstrecke . . . . .	77
3.20. Einfluss der Elektronenenergie und der Beschleunigungsstrecke auf die Dauer des Elektronenpulses . . . . .	78

3.21. Einfluss der Laserpulsdauer und der anfänglichen Energieverteilung auf die Dauer des Elektronenpulses . . . . .	79
3.22. Einfluss der Elektronenanzahl auf die Dauer des Elektronenpulses; relative Breite der Energieverteilung als Funktion der Elektronenenergie . . . . .	79
3.23. Die Gesamtpulsdauer beim Erreichen der Probe als Funktion der Elektronenenergie . . . . .	81
3.24. Einfluss der Streugeometrie auf die Zeitauflösung . . . . .	82
3.25. RHEED-Bilder der Si(001)-Oberfläche bei Betrieb der Elektronenkanone mit Hg-Dampflampe und Laser . . . . .	83
3.26. Vergleich von Linienprofilen aus den Beugungsbildern in Abb. 3.25 . . . . .	84
3.27. Optische Spektren der Hg-Dampflampe und der UV-Laserpulse . . . . .	85
3.28. Erklärung der größeren Reflexbreite bei Verwendung der Hg-Dampflampe . . . . .	86
4.1. Die Einheitszelle des Si-Kristallgitters . . . . .	90
4.2. Optische Eigenschaften von Si als Funktion der Photonenenergie . . . . .	91
4.3. Bildung der Si(001)-c(4 × 2)-Rekonstruktion . . . . .	93
4.4. LEED-Bilder der sauberen Si(001)-Ausgangsfläche . . . . .	94
4.5. Zur Auswahl geeigneter Adsorbate . . . . .	97
4.6. Entstehung der A7-Kristallstruktur durch eine Peierls-Verzerrung . . . . .	100
4.7. Doppellagenstruktur des Bi-Kristallgitters . . . . .	102
4.8. LEED-Bild eines 6 nm dicken Bi-Filmes auf Si(001) . . . . .	106
4.9. Orientierung der Bi(111)-Filme bezüglich des Si(001)-Substrates . . . . .	107
4.10. Abbildung eines 6 nm dicker Bi Film auf Si(001) mit dem Rasterkraftmikroskop . . . . .	108
4.11. RHEED-Bild eines 5.5 nm dicken Bi-Filmes auf Si(001) . . . . .	110
4.12. Linienprofil durch den Spiegelreflex in der Strahlebene . . . . .	111
4.13. Linienprofile durch den Spiegelreflex entlang des nullten Laue-Kreises . . . . .	112
4.14. Intensitätsabnahme des Spiegelreflexes einer Bi(111)/Si(001)-Probe bei Temperaturerhöhung . . . . .	113
4.15. Variation der Oberflächen-Debye-Temperatur mit der Elektronenenergie im RHEED . . . . .	114
4.16. Intensität des RHEED-Untergrundes als Funktion der Temperatur einer Bi(111)/Si(001)-Probe . . . . .	116
4.17. Zunahme der Reflexbreite entlang des nullten Laue-Kreises als Funktion der Probentemperatur . . . . .	118
4.18. Zunahme der Reflexbreite senkrecht zum nullten Laue-Kreis als Funktion der Probentemperatur . . . . .	119
5.1. RHEED-Bild eines 5.5 nm dicken Bi-Films auf Si(001) . . . . .	122
5.2. Transiente Intensitätsentwicklung des Spiegelreflexes im UED-Experiment . . . . .	123
5.3. Transiente Oberflächentemperatur des Bi-Films nach optischer Anregung . . . . .	125
5.4. Vergleich der transienten Temperaturentwicklung mit Wärmediffusionsmodellen . . . . .	127
5.5. Modellvorstellung des optisch angeregten Bi/Si-Schichtsystems . . . . .	129
5.6. Die Funktion $g(\Theta_D/T)$ zur Berechnung der Energiedichte $u(T)$ . . . . .	132



---

5.7. Transmissionswahrscheinlichkeit der longitudinal und der transversal <i>in plane</i> polarisiertern Phononen . . . . .	136
5.8. Transmissionswahrscheinlichkeit der s-polarisiertern Phononen . . . . .	138
5.9. Phononen-Dispersionsrelationen von Bi und Si . . . . .	140
5.10. Die Schottky-Barriere im Bandschema . . . . .	142
5.11. Elektronische Zustandsdichte von Bi nahe der Fermi-Energie . . . . .	144
5.12. Transiente Entwicklung der Reflexbreite und -intensität . . . . .	149
5.13. Transiente Entwicklung der Oberflächentemperatur . . . . .	151
5.14. Veranschaulichung der Phononendynamik: das „Eimer im Eimer“-Modell	157
5.15. Verbesserung der Zeitauflösung durch Verringerung der effektiven Probenbreite . . . . .	160

---

# Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, $10^{-10}$ m
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
AMM	Acoustic Mismatch Model
BEEM	Ballistic Electron Emission Microscope
BBO	Beta-Bariumborat
BL	Bilage(n), Doppellage(n)
CCD	Charge-Coupled Device
CPA	Chirped Pulse Amplification
DECP	Displacive Excitation of Coherent Phonons
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMM	Diffuse Mismatch Model
DOS	Density of States, Zustandsdichte
eV	Elektronenvolt, $1.602 \times 10^{-19}$ J
EZ	Einheitszelle, Elementarzelle
fcc	Face-Centered Cubic, kubisch-flächenzentriert
FROG	Frequency-Resolved Optical Gating
fs	Femtosekunde, $10^{-15}$ s
FWHM	Full Width at Half Maximum, volle Halbwertsbreite
HAS	Helium Atom Scattering, Heliumatomstreuung
IR	infrarot
IV-LEED	Messung der Reflexintensität als Funktion der Energie im LEED
KLM	Kerr lens mode-locking
LA, LO	longitudinal-akustisch bzw. longitudinal-optisch
LBM	Leitungsband-Minimum/Unterkante
LEED	Low-Energy Electron Diffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen
MBE	Molecular Beam Epitaxy, Molekularstrahlepitaxie
MCP	Microchannel Plate, Mikrokanalplatte
ML	Monolage(n)
nm, ns	Nanometer, $10^{-9}$ m bzw. Nanosekunde, $10^{-9}$ s
N-Prozess	Abk. für Normal-Prozess
OF	Oberfläche
PC	Photocathode, Photokathode
PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskop
PID	Proportional-Integral-Differential (-Regler)
ps	Picosekunde, $10^{-12}$ s
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction, Reflexionselektronenbeugung
RT	Raumtemperatur

---

S/B	<i>Signal-to-Background Ratio</i> , Signal-Untergrund-Verhältnis
SC(E)	<i>Space Charge (Effects)</i> , Raumladung(-seffekte)
SFG	<i>Sum Frequency Generation</i> , Summenfrequenzerzeugung
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i> , Frequenzverdoppelung
SOR	<i>Successive Over-Relaxation</i>
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysing LEED</i>
SPA-RHEED	<i>Spot Profile Analysing RHEED</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i> , Rastertunnelmikroskop
TA, TO	transversal-akustisch bzw. transversal-optisch
TBC	<i>Thermal Boundary Conductivity</i> , Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TFP	<i>Thin-Film Polariser</i> , Dünnschichtpolarisator
TOF	<i>Time of Flight</i> , Flugzeit-...
UED	<i>Ultrafast Electron Diffraction</i> , ultraschnelle Elektronenbeugung
UHV	Ultrahochvakuum
U-Prozess	Abk. für Umklapp-Prozess
UV	ultraviolett
VBM	Valenzband-Maximum/Oberkante
VD	Vakuumdispersion
VM	<i>Velocity Mismatch</i>

# 1. Einleitung

Viele Fortschritte in den Naturwissenschaften – nicht nur in der Physik, sondern auch in der Biologie und der Chemie – sind auf die Entschlüsselung der atomaren Struktur des Untersuchungsgegenstandes zurückzuführen. Herausragende Beispiele sind die rasante Entwicklung der Festkörperphysik nach der Entdeckung der Röntgenbeugung an Kristallen durch Max von Laue, sowie die Aufklärung der Doppelhelixstruktur der DNA durch Watson, Crick und Wilkins. Zur Gewinnung solcher Strukturinformationen werden häufig beugende Methoden eingesetzt. Je nach Fragestellung kommen dabei Röntgenquanten, Elektronen, Neutronen und leichte Atome (insbesondere He) als Sonden zum Einsatz, deren Energie in jedem Fall so gewählt wird, dass die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda = h/p$  kleiner ist als der interatomare Abstand ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ).

Für ein grundlegendes Verständnis vieler elementarer Prozesse, z.B. der Brechung und Entstehung chemischer Bindungen, Konformationsänderungen komplexer Moleküle oder der Dynamik atomarer Schwingungen reicht jedoch die Kenntnis der statischen Struktur allein nicht aus, vielmehr muss auch ihre *Dynamik* aufgeklärt werden. Hierfür ist eine Technik erforderlich, die sowohl eine genügend hohe räumliche Auflösung, als auch eine ausreichende zeitliche Auflösung bietet, um atomare Prozesse auf typischen Zeitskalen im fs- und ps-Bereich zu untersuchen.

Diese Zeitauflösung im sub-ps-Bereich ist durch die Entwicklung der Lasertechnik hin zu immer kürzeren Pulsdauern zugänglich geworden, insbesondere seit mit der Einführung des modengekoppelten Titan-Saphir-Lasers Mitte der 80er Jahre ein auch von Nicht-Spezialisten handhabbares Werkzeug zur Erzeugung von fs-Laserpulsen zur Verfügung steht. Mit diesen kurzen Laserpulsen werden in der Regel sogenannte *Pump-Probe*-Experimente durchgeführt, die auf einer optischen Anregung der Probe (*Pump*) und dem Abfragen des Probenzustandes mit einem zweiten, meist optischen Puls (*Probe*) basieren, der gegenüber dem ersten Puls um eine Zeitspanne  $\Delta t$  verzögert auf die Probe trifft und ein Messsignal erzeugt. Eine systematische Variation der Verzögerung  $\Delta t$  erlaubt dann die Rekonstruktion dieses Messsignals als Funktion des zeitlichen Abstandes zwischen Anregung und Abfrage. Bei rein optischen Messmethoden ist der Zugriff auf Strukturinformationen jedoch nur indirekt möglich, da die Wellenlänge der fs-Laserpulse in der Regel im infraroten oder sichtbaren Spektralbereich liegt und damit deutlich größer ist als die Atomabstände. In diesen Fällen wird die Strukturinformation gewonnen, indem die Messgröße mit der Vorhersage eines Modells verglichen wird, in das detaillierte Annahmen über die Struktur eingehen.

Beugende Methoden hingegen liefern einen direkten Zugang zur Paarkorrelationsfunktion der streuenden Objekte in der Probe (vereinfachend: zur ihrer räumlichen Verteilung). Da die meisten dieser Verfahren bereits seit Jahrzehnten eingesetzt werden, sind eine Reihe fortgeschrittener experimenteller und theoretischer Weiterentwicklungen entstanden, die detaillierte Informationen über den Aufbau der Probe liefern. Neben der Bestimmung statischer Strukturen sind in den vergangenen 20 Jahren auch Methoden

zur Aufklärung der Dynamik atomarer Strukturen eingesetzt worden, deren zeitliche Auflösung inzwischen vom ps- in den fs-Bereich weiterentwickelt worden ist. Ein großer Teil dieser Experimente wurde mit harter, von Teilchenbeschleunigern erzeugter Röntgenstrahlung (Wellenlänge 0.1 – 1 Å, Photonenenergie 1 – 100 keV) durchgeführt. Die Dauer dieser Röntgenpulse liegt je nach Art des Beschleunigers<sup>1</sup> im Bereich von etwa 100 fs bis zu einigen 10 ps. Gelingt es nun, diese Röntgenpulse mit fs-Laserpulsen zu synchronisieren, können Pump-Probe-Experimente in der oben beschriebenen Art durchgeführt werden, in denen der Röntgenpuls zur Abfrage der durch den Laser angeregten Probe verwendet wird. Die Limitierung der Zeitauflösung durch die momentan erreichbare Synchronisationsgenauigkeit von etwa 1 ps zwischen Laser- und Röntgenpulsen konnte durch den Einsatz einiger Tricks umgangen werden [174]. Parallel zum Einsatz von Teilchenbeschleunigern sind in den vergangenen Jahren aber auch kompakte Quellen zur Erzeugung ultrakurzer Röntgenpulse auf der Basis von fs-Lasersystemen entwickelt worden, in denen durch Fokussieren eines intensiven fs-Laserpulses auf einen Metalldraht ein Plasma erzeugt wird. Die schnellen Elektronen in diesem Plasma erzeugen beim Auftreffen auf den Metalldraht charakteristische Röntgenstrahlung, deren Pulsdauer in etwa der des anregenden Laserpulses entspricht [174]. Der Nachteil dieses Ansatzes liegt in der geringen Brillianz der Röntgenstrahlung, durch die ihr Einsatz auf Experimente reduziert wird, in denen das Signal-Rausch-Verhältnis noch ausreichend hoch ist, um die gewünschte Information zu gewinnen [190].

Diesem Problem kann durch die Verwendung von Elektronen- statt Röntgenpulsen begegnet werden. Da Elektronen einen um  $10^5$  größeren Streuquerschnitt als Röntgenquanten aufweisen, eignen sie sich insbesondere für Transmissions-Beugungsexperimente an dünnen Filmen, in der Gasphase, sowie für oberflächensensitive Untersuchungen [164, 190]. Die Herausforderung bei der Verwendung von Elektronenpulsen besteht in der gegenseitigen Coulomb-Abstoßung der Elektronen, welche die Erzeugung von sub-ps-Pulsen erheblich kompliziert. In den ersten zeitaufgelösten Elektronenbeugungsexperimenten (*Ultrafast Electron Diffraction*<sup>2</sup>, UED), in denen Williamson, Mourou und Li Anfang der 80er Jahre das Schmelzen eines dünnen Al-Films in einem Transmissions-Beugungsexperiment mit 25 keV-Elektronenpulsen untersuchten, betrug die zeitliche Auflösung etwa 20 ps [134, 167]. Später wurde die Technik von Zewail und Mitarbeitern auf die Untersuchung chemischer Reaktionen in der Gasphase ausgedehnt [197, 196, 205, 159].<sup>3</sup> Elsayed-Ali und Mitarbeiter setzten die UED zur Untersuchung der transienten Temperaturentwicklung von Einkristalloberflächen nach einer Laseranregung ein [47, 46, 76]. Vor kurzem erlebte die zeitaufgelöste Elektronenbeugung eine sprunghafte Entwicklung durch die Arbeit zweier Gruppen, die in Transmissions-Beugungsexperimenten an dünnen Al-Filmen sub-ps-Zeitauflösung erreichten und damit auf die Zeitskala atomarer Bewegungen vorstoßen konnten [172, 146]. Alle erwähn-

---

<sup>1</sup>Die Pulsdauer ist bei Linearbeschleunigern wie z.B. dem *Stanford Linear Accelerator* (SLAC) in den USA um ein bis zwei Größenordnungen kleiner als bei Synchrotrons [170].

<sup>2</sup>Die Einschätzung, was als „ultrafast“ anzusehen sei, hat sich im Laufe der Jahre und mit zunehmender Verbesserung der erreichbaren Zeitauflösung stetig verändert. In dieser Arbeit wird die zeitaufgelöste Elektronenbeugung generell als „ultrafast“ bezeichnet.

<sup>3</sup>Ahmed Zewail wurde für seine Beiträge zur Entwicklung der *Femtochemie*, der Untersuchung der Dynamik chemischer Reaktionen in der Gasphase mit Hilfe von fs-Laserpulsen, im Jahre 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

---

ten UED-Experimente basieren auf einem fs-Lasersystem, das nach dem Pump-Probe-Schema eingesetzt wird. Der Laserpuls im Probe-Strahl wird dabei stets durch Photoemission aus einem dünnen Ag- oder Au-Film in einen fs-Elektronenpuls konvertiert, welcher dann auf eine Energie von einigen keV beschleunigt wird. Die UED-Experimente finden im üblichen Labormaßstab statt, sie sind daher – verglichen mit dem Einsatz eines Teilchenbeschleunigers – ausgesprochen kompakt und kostengünstig. Auch der nächste Entwicklungsschritt für den Einsatz von sub-ps-Elektronenpulsen zeichnet sich bereits ab: King *et al.* beschreiben in einer 2005 erschienenen Publikation das Konzept eines fs-Transmissions-Elektronenmikroskopes (fs-TEM) und diskutieren die mit der Realisierung verbundenen Herausforderungen [105]. Der Prototyp eines solchen fs-TEMs ist 2006 in der Gruppe von Ahmed Zewail in Betrieb genommen worden [116]. Mit diesem Gerät konnten zwar bereits TEM-Bilder aufgenommen werden, die mit denen eines konventionellen TEMs vergleichbar sind, zeitaufgelöste Experimente stehen allerdings noch aus.<sup>4</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau einer UED-Apparatur beschrieben, mit der oberflächensensitive Beugungsexperimente an kristallinen Proben durchgeführt werden können. Der Anwendungsbereich dieser Apparatur umfasst ein weites Feld von Energiedissipationsprozessen, die nach der Anregung der Oberfläche durch einen Laser-Pumpimpuls stattfinden können.<sup>5</sup> Sie reichen von der Untersuchung der transienten Erwärmung der Oberfläche, insbesondere der Aufklärung der Wärmeleitung auf der ps-Zeitskala und der Kopplung zwischen verschiedenen Phononenmoden, über verschiedene Formen von Phasenübergängen (fest/flüssig, Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergänge) bis hin zur Untersuchung photoinduzierter chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen. Anhand dieser Liste wird bereits deutlich, dass die Erkenntnisse, die mit der UED gewonnen werden können, nicht allein für das grundlegende Verständnis der Energiedissipation an Oberflächen von Bedeutung sind, sondern dass auch eine Vielzahl von technischen Anwendungen von diesen Erkenntnissen profitiert, z.B. im Bereich der Laser-Materialbearbeitung, der Thermodynamik und der Katalyse.

Das Kernstück der Apparatur bildet eine ps-Elektronenkanone, welche zur Fokussierung des Elektronenstrahls eine elektrostatische Linse enthält. Bei der Konstruktion dieser Elektronenkanone lag ein wesentliches Augenmerk auf einer eingehenden Untersuchung der Au-Photokathode, da dieser Punkt trotz seiner Bedeutung bis dahin in allen Publikationen zum Thema UED vernachlässigt worden war. Auf der Basis dieser Charakterisierung, insbesondere der gemessenen Energieverteilung der Photoelektronen, konnte die erreichbare Zeitauflösung abgeschätzt werden: die Dauer der Elektronenpulse kann bei einer Elektronenenergie von 7 keV auf weniger als 6 ps reduziert werden, wenn in jedem Puls nicht mehr als 1500 Elektronen enthalten sind. Dieser Abschätzung zum Trotz liegt die beste Zeitauflösung, die in dieser Arbeit erreicht werden konnte, mit 30 ps noch deutlich über den Zeitskalen, auf denen die atomare Dynamik stattfindet. In Kap. 3 wird dargestellt, warum die Zeitauflösung bislang durch die Streugeometrie limitiert ist. Vorschläge zur Lösung dieser Problematik werden in Kap. 6 kurz angesprochen.

---

<sup>4</sup>Stand: Dezember 2006

<sup>5</sup>Das Projekt wird im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 616 – „Energiedissipation an Oberflächen“ – finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

Als erste Anwendung der UED wurde im Rahmen dieser Arbeit die Wärmeleitung zwischen einem 6 nm dicken Bi-Film und dem darunter liegenden Si-Substrat untersucht. Es zeigt sich, dass die Wärmeleitung in einem solchen Schichtsystem auf der nm-Skala maßgeblich durch den Einfluss der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien beeinflusst wird. Die Wärmeleitung über die Grenzfläche kann bei tiefen Temperaturen im Rahmen des *Acoustic Mismatch Model* (AMM) berechnet werden, welches die Phononen als elastische Wellen in einem kontinuierlichen Medium behandelt. An der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien müssen einige Stetigkeitsbedingungen erfüllt werden, aus denen – analog zu den Fresnel-Gleichungen in der Optik – die Reflexions- und Transmissionswahrscheinlichkeit eines Phonons in Abhängigkeit von seiner Schwingungsmoden und dem Einfallswinkel auf die Grenzfläche berechnet werden kann. Es zeigte sich, dass die gemessene Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit (*Thermal Boundary Conductivity*, TBC) in den hier dargestellten Messungen deutlich besser mit der Modellrechnung übereinstimmt als bei der überwiegenden Mehrzahl der Experimente, die bislang zu diesem Thema durchgeführt worden sind. Dies wird insbesondere auf die sehr glatte und abrupte Grenzfläche zwischen dem Bi-Film und dem Si-Substrat zurückgeführt, welche Komplikationen ausschließt, die durch Rauigkeit und damit verbundene Phononenstreuung an der Grenzfläche zustande kommen könnten. Zur Erklärung der verbleibenden Abweichung wird eine Erweiterung des AMM vorgeschlagen, um die Dynamik der Entvölkerung und Repopulation der Phononenmoden im Bi-Film zu beschreiben.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Überblick: Energiedissipation in Metallen

In der vorliegenden Arbeit wird der Energietransport durch Phononen aus einem wenige nm dünnen Metallfilm in das darunter liegende Halbleiter-Substrat studiert, wobei die Energie im Experiment durch Absorption eines sehr kurzen Infrarot-Laserpuls in den Metallfilm eingebracht wird. Der letztlich resultierende Wärmetransport in das Volumen des Halbleiters ist nur das letzte Glied einer Kette von Prozessen, die nach der optischen Anregung auf der fs- bis ns-Zeitskala ablaufen. In diesem Abschnitt wird zunächst ein kurzer Überblick über die einzelnen Relaxationsschritte in Metallen gegeben, um die experimentellen Resultate später besser einordnen zu können. Dabei wird die elektronische Bandstruktur vernachlässigt, und die Diskussion wird durch die Annahme eines freien Elektronengases vereinfacht.

#### Optische Anregung des Elektronensystems

Durch das elektrische Feld des eingestrahnten Laserpulses werden die Elektronen im Metall zu einer kollektiven, gleichphasigen Schwingung angeregt. Die Ionenrümpfe hingegen werden, da sie eine erheblich größere Masse als die Elektronen haben, in den meisten Fällen nur wenig beeinflusst.<sup>1</sup> Bereits nach einer sehr kurzen Zeit (Zeitskala etwa 10 fs) geraten die angeregten Elektronen durch Streuprozesse mit Phononen, Kristalldefekten oder anderen Elektronen außer Phase. Dabei unterliegen ihre Impulsvektoren einer willkürlichen Richtungsänderung [160]. Die Elektronen bleiben auch nach dem Stoßprozess in einem angeregten Zustand zurück, so dass die Besetzung der Energieniveaus zunächst nicht mehr durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Temperatur  $T_e$  beschrieben werden kann.

Die räumliche Verteilung der angeregten Elektronen spiegelt die absorbierte Energie wieder, die durch die exponentielle Intensitätsabnahme gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben wird:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha(\omega)d) \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $\alpha(\omega)$  den frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten und  $d$  die im Material zurückgelegte Strecke. Die Strecke  $d = (\alpha(\omega))^{-1}$ , nach der die Intensität des eingestrahnten Lichtes auf  $1/e$  abgenommen hat, wird als Eindringtiefe des Lichtes der Frequenz  $\omega$  definiert. Die exponentiell abnehmende Intensität führt zu einem inhomogenen Anregungsprofil, das im weiteren Verlauf zu einem ballistischen oder diffusiven Energietransport durch die angeregten Ladungsträger von der Oberfläche weg führt.

---

<sup>1</sup>Eine direkte optische Anregung von Phononen durch Photonen tritt nur bei ionischen Kristallen und polaren Halbleitern auf, die aufgrund der elektrischen Dipolmomente, die aus den Kristallbindungen resultieren, *infrarot-aktiv* sind. Das bedeutet, dass transversal-polarisierte optische Phononen direkt durch Absorption von Infrarotlicht angeregt werden können [51]. Für Metalle und Halbleiter mit kovalenten Bindungen gilt dies nicht.

### Thermalisierung und ballistischer Transport der angeregten Elektronen

Innerhalb einer Zeitspanne, die je nach Material und Stärke der Anregung im Bereich von einigen 10 fs bis zu etwa 1 ps liegen kann, findet durch inelastische Elektron-Elektron-Streuprozesse eine Umverteilung der Anregungsenergie statt [119, 1]. Durch die Umverteilung kehrt das Elektronensystem in einen thermalisierten Zustand zurück, in dem die Besetzung der Energieniveaus durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Elektronenenergie  $T_e$  beschrieben werden kann.

Die Dynamik der angeregten Ladungsträger in Metallen wird in der Regel im Rahmen der *Fermi Liquid*-Theorie aus den Eigenschaften eines freien Elektronengases abgeleitet [1, 150, 119]. Aufgrund des *Pauli-Prinzips* kann ein angeregtes Elektron nur dann Energie an ein anderes Elektron, das sich zuvor unterhalb der Fermi-Niveaus befand, übertragen, wenn nach dem Stoßprozess beide Elektronen in zuvor unbesetzten Zuständen enden. Somit hängt die Lebensdauer  $\tau_{e-e}$  vom verfügbaren Phasenraum zwischen der ursprünglichen Energie  $E$  des angeregten Elektrons und dem Fermi-Niveau  $E_F$  ab. Sie nimmt mit wachsender Anregungsenergie  $E - E_F$  quadratisch ab gemäß [1]

$$\tau_{e-e} = \text{konst.} \times n^{5/6} \frac{1}{(E - E_F)^2} \quad (2.2)$$

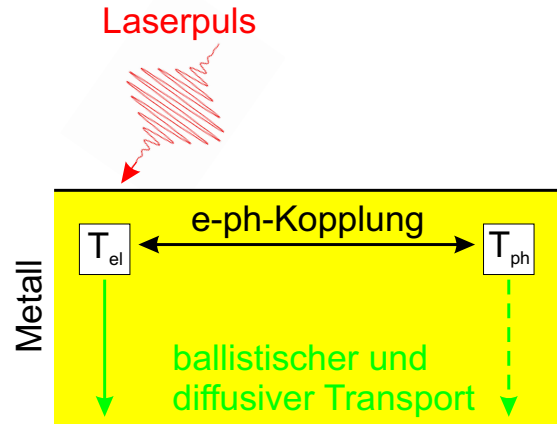
Bezüglich des Einflusses der Ladungsträgerdichte  $n$  müssen zwei konkurrierende Effekte in Betracht gezogen werden: Zum einen nimmt mit wachsender Ladungsträgerdichte die Anzahl der potentiellen Streupartner zu, was zu einer abnehmenden Lebensdauer führt. Auf der anderen Seite resultiert aus einer hohen Ladungsträgerdichte auch eine effizientere gegenseitige Abschirmung der Ladungsträger, was wiederum die Streurrate reduziert und für eine Erhöhung der Lebensdauer spricht. Im Rahmen der *Fermi Liquid*-Theorie überwiegt der Einfluss der Abschirmung, und man erhält die in Gl. 2.2 beschriebene Zunahme der Lebensdauer mit wachsender Ladungsträgerdichte. Die Lebensdauer  $\tau_{e-e}$  entspricht allerdings im Allgemeinen nicht der Zeit, die das Elektronensystem zur Thermalisierung benötigt, da ein angeregtes Elektron bei einem Elektron-Elektron-Stoßprozess im Durchschnitt nur die Hälfte seiner Anregungsenergie verliert [1]. Somit muss jedes Elektron mehrere Stoßprozesse erleiden, bevor die Energieverteilung der Elektronen wieder durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Temperatur  $T_e$  beschrieben werden kann. Aufgrund der geringen Wärmekapazität des Elektronensystems kann die maximale Elektronentemperatur  $T_e$  nach einer starken optischen Anregung bis zu einige 1000 K betragen und somit erheblich von der Temperatur  $T_l$  des Kristallgitters abweichen [114].

Neben der lokalen Thermalisierung durch Elektron-Elektron-Stöße wird die Energieverteilung der Elektronen im oberflächennahen Bereich durch eine Repopulation der Zustände durch Zerfall höher angeregter Elektronen, sowie durch ballistischen und diffusiven Elektronentransport in den Kristall hinein beeinflusst [1]. Aufgrund der hohen Fermi-Geschwindigkeit der angeregten Elektronen von etwa  $10^6$  m/s kann die Energie durch ballistischen, d.h. streuungsfreien, Transport der Elektronen auch innerhalb der Thermalisierungszeit von typischerweise einigen 100 fs tief in den Festkörper hinein getragen werden, auch in Regionen, die nicht durch den Lichtpuls angeregt wurden. Für Cu und Au kann die Eindringtiefe der ballistischen Elektronen bis zu 100 nm betragen [160], sie ist damit deutlich größer als die Eindringtiefe des anregenden Lichtes (vgl. Tab. 4.2).

### Elektron-Phonon-Kopplung und das Zwei-Temperatur-Modell

Auch nach der Thermalisierung des Elektronensystems befindet sich die Probe noch nicht im thermischen Gleichgewicht, da eine Differenz zwischen Elektronen- und Gittertemperatur  $T_e$  und  $T_l$  besteht. Der Übergang in ein lokales thermisches Gleichgewicht, d.h. das Erreichen von identischen Elektronen- und Gittertemperaturen ( $T_e(\vec{r}) = T_l(\vec{r})$ ), geschieht mittels Anregung von Gitterschwingungen durch die Elektronen. Während einerseits eine Verzerrung des Kristallgitters (z.B. durch ein Phonon) Einfluss auf die lokale elektronische Struktur hat, wirkt umgekehrt ein Elektron, das sich durch das Kristallgitter bewegt, auf die Ionenrümpfe ein und lenkt diese aus ihren Gleichgewichtslagen aus. In einer quantenmechanischen Beschreibung resultiert die Elektron-Phonon-Wechselwirkung aus der Erzeugung eines Phonons mit Energie  $\hbar\omega$ , während gleichzeitig das Elektron in ein um  $\hbar\omega$  tiefer liegendes Energieniveau wechselt. Da die Phononenenergien im Bereich von etwa 10 meV liegen und somit erheblich kleiner sind als die Anregungsenergien der Elektronen (Größenordnung 1 eV), sind viele Elektron-Phonon-Streuprozesse erforderlich, bis ein angeregtes Elektron einen signifikanten Teil seiner Anregungsenergie an das Kristallgitter übertragen hat. Die Zeitskala, auf der dieser Energietransfer stattfindet, wird durch die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung des betrachteten Materials bestimmt, die wiederum von den Temperaturen  $T_e$  und  $T_l$  abhängt [157].

**Abb. 2.1.:** Das Zwei-Temperatur-Modell beschreibt die Kopplung von Elektronen- und Gittertemperatur  $T_e$  und  $T_l$ , sowie die Auswirkungen des diffusiven Energietransportes. Der anregende Laserpuls wird durch den Quellterm  $S(\vec{r}, t)$  berücksichtigt. Der ballistische Elektronentransport ist im Modell nach Gl. 2.4 nicht enthalten. Diffusive Wärmeleitung innerhalb des Phononenbades (gestrichelter Pfeil) trägt in Metallen nur in Ausnahmefällen zur Relaxation bei.



Der Energieübertrag zwischen Elektronen- und Gittersystem wird unter der Annahme, dass beide Subsysteme jeweils lokal thermalisiert sind, d.h. dass man die Verteilungsfunktionen durch eine Fermi-Dirac-Verteilung (Elektronen) bzw. eine Bose-Einstein-Verteilung (Phononen) mit Temperaturen  $T_e$  und  $T_l$  beschreiben kann, häufig mit dem von *Anisimov* in den 1970er Jahren eingeführten *Zwei-Temperatur-Modell* beschrieben [157, 48, 122]. Die Basis dieses Modells bilden zwei gekoppelte Differentialgleichungen, die jeweils die Änderung der Energiedichten im Elektronen- und Phononensystem wiedergeben:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_e \nabla T_e) - H(T_e, T_l) + S(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_l \nabla T_l) + H(T_e, T_l) \quad (2.4)$$

In diesem Differentialgleichungssystem sind alle auftretenden Größen über ihre Abhängigkeit von den Temperaturen  $T_e$  und  $T_l$  implizit auch vom Ort  $\vec{r}$  abhängig.  $C_l$  und  $C_e$

bezeichnen die Wärmekapazitäten des Gitters und des Elektronensystems. Bei Metallen wird die Wärmekapazität des Elektronensystems durch die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus und die Temperatur  $T_e$  bestimmt:  $C_e = \gamma T_e$ . Der Quellterm  $S(\vec{r}, t)$  beschreibt den Energieeintrag durch den Lichtpuls (beeinflusst durch Eindringtiefe  $\alpha^{-1}$ , Reflektivität  $R$ , sowie durch die Dauer  $\tau$  und Intensität  $I_0$  des Anregungspulses), und die Funktion  $H(T_e, T_l)$  die Elektron-Phonon-Kopplung, durch die die beiden Gleichungen miteinander verknüpft sind. Für den Kopplungsterm  $H(T_e, T_l)$  wird häufig eine lineare Funktion  $H(T_e, T_l) = g_\infty(T_e - T_l)$  mit  $g_\infty = \text{konst.}$  angenommen, obwohl dies streng genommen nur für hohe Temperaturen ( $T > \Theta_D$ ) gilt [157, 41].

Da im Zwei-Temperatur-Modell von einem bereits thermalisierten Elektronensystem ausgegangen wird, kann die anfängliche Entwicklung vor der Thermalisierung des Elektronensystems nicht korrekt abgebildet werden. Es sind verschiedene Ergänzungen des Modells vorgenommen worden, um z.B. den Einfluss einer noch nicht thermalisierten Elektronen-Energieverteilung auf die Anregung von Adsorbaten zu berücksichtigen [114]. Mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells konnte für eine Vielzahl von Metallen die Thermalisierungszeit, nach der Elektronen und Gitter dieselbe Temperatur angenommen haben, zufriedenstellend mit den Messdaten in Übereinstimmung gebracht werden. Diese Relaxationszeiten liegen bei Metallen im Bereich  $0.5 \dots 5$  ps [157, 41, 114].

### Thermische Diffusion und Rückkehr in den Ausgangszustand

Nachdem das Elektronensystem und das Gitter ein thermisches Gleichgewicht erreicht haben ( $T_e(\vec{r}) = T_l(\vec{r})$ ), wird der Energietransport im Festkörper gemäß der klassischen Wärmediffusionsgleichung durch den Temperaturgradienten bestimmt [160]:

$$\kappa \nabla^2 T + C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit,  $C$  steht für die Wärmekapazität pro Volumen und  $U$  für die Wärmeenergiedichte. Der Temperaturgradient wird durch die inhomogene Anregung infolge der Absorption des anregenden Lichtpulses und durch ballistischen und diffusiven Energietransport durch die Ladungsträger bestimmt. Mit genügend zeitlichem Abstand zum Anregungspuls kehrt der Festkörper durch Wärmediffusion letztlich wieder auf seine Ausgangstemperatur zurück. Die thermische Relaxation durch Wärmediffusion ist, verglichen mit den anderen hier beschriebenen Vorgängen, ein sehr langsamer Prozess, der sich auf einer Zeitskala von ns abspielt. Im Zwei-Temperatur-Modell nach Gl. 2.4 wird sie daher häufig gar nicht berücksichtigt, da das Augenmerk allein auf der Elektronendynamik liegt.

Die Träger des diffusiven Wärmetransportes können im Allgemeinen sowohl die Ladungsträger als auch die Phononen sein. In Metallen ist die Wärmeleitung durch Phononen gegenüber dem Beitrag der Ladungsträger in der Regel vernachlässigbar, da die Elektronen eine erheblich größere Geschwindigkeit haben als die Phononen (Faktor ca.  $10^3$ ). Nur in Ausnahmefällen, z.B. wenn die Ladungsträgerdichte sehr gering ist, tragen Elektronen und Phononen vergleichbar viel zur Wärmeleitung bei (s. dazu auch Kap. 2.4.2). Ein weiterer Grund für einen Ausfall der Ladungsträger als Vermittler der Wärmediffusion liegt vor, wenn die Elektronen räumlich auf ein kleines Volumen beschränkt sind, das sie nicht verlassen können. Falls gleichzeitig keine derartige Barriere für die Phononen besteht, werden sie den diffusiven Energietransport ermöglichen. In Kap. 5 wird dieses Szenario noch eingehender erläutert.

## 2.2. Das Debye-Modell

Viele thermische Eigenschaften eines Festkörpers können berechnet werden, wenn die Dispersionsrelation  $\omega(\vec{q})$  und die Zustandsdichte  $D(\omega)$  der Phononen bekannt sind.<sup>2</sup> Das *Debye-Modell* stellt die einfachste Näherung zur Beschreibung der Dispersionsrelation der akustischen Phononen dar, indem ein linearer Anstieg mit einer konstanten Schallgeschwindigkeit  $v$  angenommen wird:

$$\omega(\vec{q}) = v |\vec{q}| \quad (2.6)$$

Mit dieser Vereinfachung lässt sich die Phononen-Zustandsdichte leicht berechnen. Sie folgt bei einer bekannten Dispersionsrelation  $\omega(\vec{q})$  aus [27]

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{konst.}} \frac{d\vec{S}(\vec{q})}{|\nabla_{\vec{q}}\omega(\vec{q})|} \quad (2.7)$$

Dabei wird das infinitesimale Flächenelement  $d\vec{S}(\vec{q})$  im reziproken Raum über eine Fläche konstanter Phononenfrequenz  $\omega(\vec{q})$  integriert;  $V$  bezeichnet das Volumen des Kristalls im Realraum. Einsetzen der Dispersionsrelation aus Gl. 2.6 ergibt die Phononen-Zustandsdichte in der Debye-Näherung:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \quad (2.8)$$

Bei der bisherigen Diskussion wurde vernachlässigt, dass zwei transversal-akustische (TA) und eine longitudinal-akustische (LA) Schwingungsmoden mit den Schallgeschwindigkeiten  $v_t$  und  $v_l$  zur Zustandsdichte der akustischen Phononen mit Frequenz  $\omega$  beitragen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, müsste die Zustandsdichte mit dem Faktor 3 multipliziert werden, falls die Schallgeschwindigkeiten  $v_t = v_l = v$  identisch wären. Falls die Schallgeschwindigkeiten  $v_t$  und  $v_l$  unterschiedlich sind, wird in Gl. 2.8 die Geschwindigkeit  $v^{-3}$  durch eine *effektive Schallgeschwindigkeit*  $v_0^{-3}$  ersetzt:

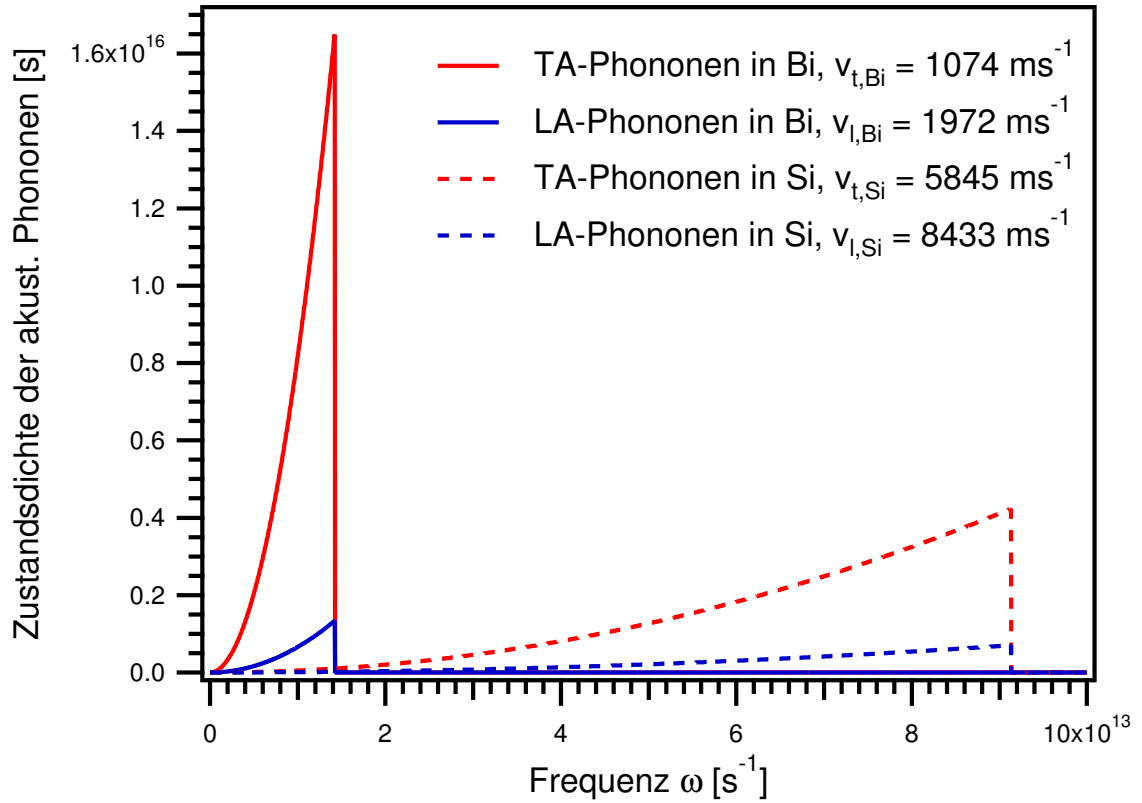
$$\frac{3}{v^3} \longrightarrow \frac{3}{v_0^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \quad (2.9)$$

Ein Kristall, der aus  $N$  Atomen besteht, hat  $3N$  Schwingungsfreiheitsgrade. Um sicher zu stellen, dass auch im Debye-Modell nur  $3N$  Freiheitsgrade existieren, bestimmt man die *Debye-Frequenz*  $\omega_D$  derart, dass die Anzahl der Schwingungszustände mit Frequenzen  $\omega \leq \omega_D$  gerade  $3N$  ergibt. Da keine weiteren Schwingungszustände existieren, ist die Zustandsdichte für Frequenzen  $\omega > \omega_D$  identisch null.

Zur Berechnung der Debye-Frequenz wird ausgenutzt, dass jeder Schwingungszustand eines Festkörpers mit Volumen  $V = L^3$  im reziproken Raum ein Volumen  $(\Delta q)^3 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  einnimmt. Innerhalb einer Kugel mit Radius  $q_D$  befinden sich dann

$$N_0 = \left(\frac{4}{3}\pi q_D^3\right) / \left(\frac{(2\pi)^3}{V}\right) \quad (2.10)$$

<sup>2</sup>Zur leichteren Unterscheidung wird im Folgenden der Impulsvektor für Phononen mit  $\vec{q}$  und für Elektronen mit  $\vec{k}$  bezeichnet.



**Abb. 2.2.:** Zustandsdichte der akustischen Phononen in der Debye-Näherung. Bei der Bestimmung der Zustandsdichten wurden die transversalen Moden zweifach und die longitudinale Mode einfach gewichtet.

Zustände. Setzt man nun für die Anzahl  $N_0$  der in der Kugel enthaltenen Schwingungsmoden die Anzahl der Freiheitsgrade ( $N_0 = 3N$ ) ein, erhält man aus dem Debye-Wellenvektor  $q_D$  die Debye-Frequenz

$$\omega_D = v_0 (6\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.11)$$

mit der Teilchendichte  $n = N/V$  und der effektiven Schallgeschwindigkeit  $v_0$ . Damit kann die Zustandsdichte nun besonders einfach ausgedrückt werden:

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} & \text{für } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (2.12)$$

Mit der Debye-Frequenz ist außerdem per Definition die in Kap. 2.6.2 bereits benutzte *Debye-Temperatur*  $\Theta_D$  verknüpft:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (2.13)$$

In Abb. 2.2 sind die Zustandsdichten der longitudinalen und transversalen akustischen Phononen in Wismut und Silizium gemäß Gl. 2.8 gezeigt. Aufgrund der geringen Schallgeschwindigkeit (vgl. Tab. 2.1) liegen die Phononenmoden im Wismut bei viel kleineren Frequenzen als im Silizium.

	Bi	Si
TA-Phononen: $v_t$ [m/s]	1074	5845
LA-Phononen: $v_l$ [m/s]	1972	8433
effektive Schallgeschwindigkeit $v_0$ [m/s]	1198	6356
Atomdichte $n$ [m <sup>-3</sup> ]	$2.8 \times 10^{28}$	$5 \times 10^{28}$
Debye-Frequenz $\omega_D$ [s <sup>-1</sup> ]	$1.42 \times 10^{13}$	$9.13 \times 10^{13}$
Debye-Temperatur $\Theta_D$ [K]	109	698

**Tab. 2.1.:** Schallgeschwindigkeiten der transversal- und longitudinal-polarisierten akustischen Phononen, Teilchendichten und die daraus berechneten Debye-Frequenzen und -Temperaturen von Bi und Si

Es gibt verschiedene Ansätze, aus dem Debye-Modell eine *mittlere* oder *dominante* *Phononen-Wellenlänge* zu berechnen. Eine häufig zitierte Abschätzung für tiefe Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) wird von *Rosenberg* in [165] angegeben:

$$\lambda_d = \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) a \quad (2.14)$$

$a$  bezeichnet dabei die Gitterkonstante des betrachteten Kristalls. Eine weitere, häufig verwendete Methode basiert auf der Betrachtung der spektralen Energiedichte  $u(\omega)$ , die durch das Produkt der Zustandsdichte, der Bose-Einstein-Verteilung und der Phononenenergie  $\hbar\omega$  definiert wird:

$$u(\omega) = \left( \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 \right) \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right)} \right) \hbar\omega \quad (2.15)$$

Die Energiedichte weist ein Maximum bei einer Frequenz  $\omega_m$  auf, die durch Ableitung der spektralen Energiedichte nach der Frequenz bestimmt werden kann. Rechnet man  $\omega_m$  in die zugehörige Wellenlänge um, erhält man die Phononen-Wellenlänge [30]

$$\lambda_m = \frac{h v}{2.821 k_B T} \quad (2.16)$$

Die Ergebnisse dieser beiden Abschätzungen unterscheiden sich deutlich, z.B. erhält man für Bi bei einer Temperatur von 80 K aus *Rosenbergs* Formel  $\lambda_d \approx 5 \text{ \AA}$ , während Gl. 2.16 einen Wert von  $\lambda_m = 2.55 \text{ \AA}$  liefert. Die Übereinstimmung ist aber gut genug, um zumindest die Größenordnung einer typischen Phononen-Wellenlänge anzugeben.

## 2.3. Gitterschwingungen und atomaren Struktur

Im Debye-Modell wird der Festkörper als Kontinuum behandelt. Die atomare Struktur geht nur insofern ein, dass die Einführung der Debye-Frequenz  $\omega_D$  die Erhaltung der Anzahl der Freiheitsgrade sicherstellt. Bei tiefen Temperaturen, d.h. wenn die dominante

Wellenlänge deutlich größer als die interatomaren Abstände sind, ist die Kontinuumsnäherung eine sinnvolle Annahme. Wenn die Wellenlängen jedoch von derselben Größenordnung wie die interatomaren Abstände sind, kann die atomare Struktur nicht länger vernachlässigt werden.

Die wesentlichen Charakteristika eines Modells, das der diskreten Massenverteilung im Kristall Rechnung trägt, können anhand einer linearen Kette von Atomen verdeutlicht werden.<sup>3</sup> Im einfachsten Fall besteht eine solche lineare Kette aus gleichartigen Atomen der Masse  $m$ , die in ihrer Gleichgewichtskonfiguration untereinander jeweils einen Abstand  $a$  haben (s. Abb. 2.3(a)). Stellt man nun für ein Atom aus der Kette eine Kräftebilanz auf und wählt als Lösungsansatz für die Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen eine ebene Welle, findet man die Dispersionsrelation [40, 106, 4]

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (2.17)$$

Die Frequenz  $\omega$  ist offensichtlich eine periodische Funktion des Wellenvektors  $q$  mit einer Periodenlänge  $2\pi/a$ , d.h. Schwingungen mit Wellenvektoren  $q$  und  $q' = q + g\frac{2\pi}{a}$  sind ununterscheidbar, wenn  $g$  ganzzahlig ist. Die Dispersionsrelation wird daher nur im Bereich  $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$  dargestellt. Dieses Intervall wird als *erste Brillouin-Zone* bezeichnet.

Am Rand der Brillouin-Zone erhält man die maximalen Frequenz  $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{f}{m}}$ , mit der eine minimale Wellenlänge  $\lambda_{\min} = 2a$  verknüpft ist.<sup>4</sup> Die Existenz dieser minimalen Wellenlänge stellt einen qualitativen Unterschied zum Debye-Modell dar, der auf die Berücksichtigung der atomaren Struktur zurückzuführen ist. Für kleine Wellenvektoren kann man die Sinusfunktion in Gl. 2.17 durch  $\sin x \approx x$  approximieren und erhält

$$\omega(q) \approx 2\sqrt{\frac{f}{m}} \frac{qa}{2} = vq \quad (2.18)$$

mit einer konstanten Schallgeschwindigkeit

$$v = \frac{d\omega}{dq} = \sqrt{\frac{f}{m}} a \quad (2.19)$$

Für kleine  $q$  stimmt das Modell der linearen Kette daher mit dem Debye-Modell, das im Wesentlichen auf der Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit beruht, überein. Für Wellenvektoren am Rand der Brillouin-Zone geht die Schallgeschwindigkeit  $d\omega/dq$  nach Gl. 2.17 gegen null, d.h. Moden am Rand der Brillouin-Zone transportieren keine Energie.

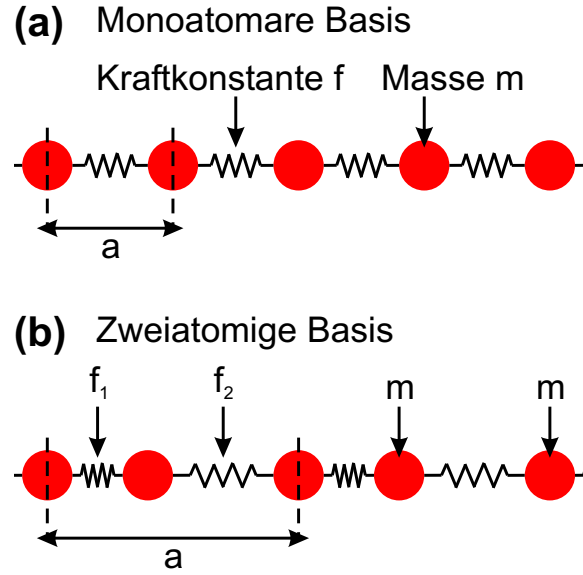
Betrachtet man eine lineare Kette endlicher Länge  $Na$ , werden üblicherweise entweder feste oder zyklische Randbedingungen für die Auslenkungen der Atome angenommen

<sup>3</sup>Der realistischere Fall eines dreidimensionalen Kristalls ist unter einigen vereinfachenden Annahmen zwar prinzipiell möglich, erfordert aber einen erheblichen algebraischen Aufwand, ohne Konzepte zu enthalten, die nicht schon im Fall der linearen Kette enthalten wären [31].

<sup>4</sup>Damit werden die in Kap. 2.2 angegebenen Werte für die mittlere Phononen-Wellenlänge in Bi bei 80 K gegenstandslos, da sie kleiner als  $2a_{\text{Bi}}$  sind. Setzt man stattdessen die typische Phononen-Wellenlänge in Bi bei 80 K mit  $\lambda_m = 2a_{\text{Bi}}$  an, erhält man mit den Angaben aus Tab. 4.3 eine Wellenlänge  $\lambda \approx 6.7 \text{ \AA}$ .



**Abb. 2.3.:** Das Modell einer linearen Kette von Atomen dient zur Erklärung der wesentlichen Eigenschaften von Kristallschwingungen. Die Länge der Einheitszelle wird in beiden Fällen mit  $a$  bezeichnet. (a) Monoatomare, lineare Kette von Atomen gleicher Masse  $m$  und Kraftkonstante  $f$ , (b) lineare Kette mit einer Basis aus zwei gleichartigen Atomen mit Masse  $m$ , zwischen denen zwei unterschiedliche Kraftkonstanten  $f_1$  und  $f_2$  wirken.



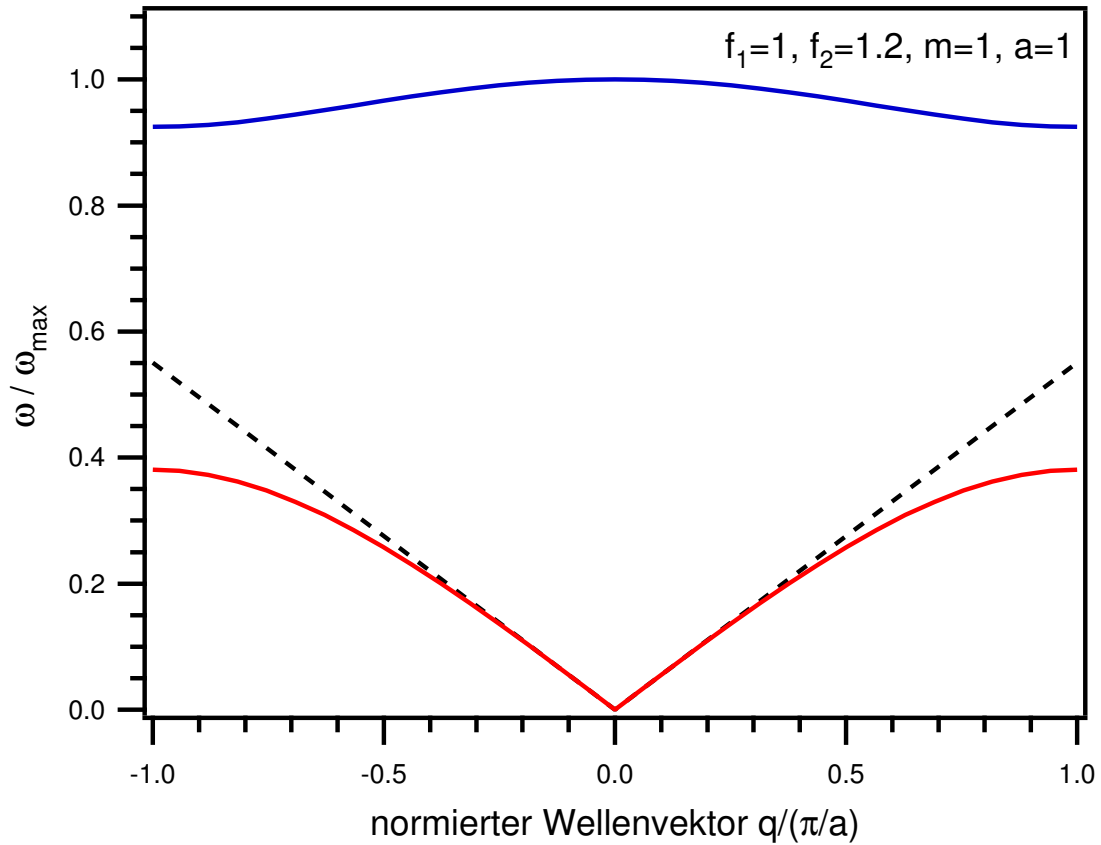
[31]. Dabei zeigt sich, dass der Wellenvektor  $q$  genau  $N$  äquidistante Werte im Intervall  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  annehmen. Somit ist gewährleistet, dass die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Anzahl der Freiheitsgrade der einzelnen Atome in einer Dimension entspricht. Aufgrund des diskreten Charakters der Schwingungszustände kann auch in diesem Modell eine Zustandsdichte angegeben werden. Die Form der Zustandsdichte hängt stark von der Dimensionalität des betrachteten Systems ab [40, 31]. Für das eindimensionale System der linearen, monoatomaren Kette erhält man

$$D(\omega) d\omega = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} d\omega \quad (2.20)$$

Da die meisten Kristalle keine monoatomare Basis aufweisen, kann man einen weiteren Schritt hin zu einem realitätsnahen Modell machen, indem man eine lineare Kette mit einer zweiatomigen Basis betrachtet. Diese Basis kann aus zwei Atomen mit unterschiedlichen Massen und/oder Kraftkonstanten bestehen. In Abb. 2.3(b) ist der letztere Fall dargestellt: zwei Atome mit Masse  $m$  und zwei unterschiedlichen Kraftkonstanten  $f_1$  und  $f_2$ . Um die Dispersionsrelation zu ermitteln, stellt man wie bei der monoatomaren, linearen Kette die Kräftebilanzen für je ein Atom aus beiden Subgittern auf, wählt ebene Wellen als Lösungsansatz und erhält aus einem Gleichungssystem die Lösungen [69]

$$(\omega(q))^2 = \frac{f_1 + f_2}{m} \left( 1 \pm \left[ 1 - \frac{2f_1 f_2}{(f_1 + f_2)^2} \sin^2 \left( \frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2} \right) \quad (2.21)$$

Wie bei der monoatomaren Kette findet man eine Periodenlänge  $2\pi/a$ , jedoch gibt es im Fall der zweiatomaren Basis zwei Lösungen für jeden Wellenvektor  $q$ . In Abb. 2.4 ein Beispiel dargestellt. Die Werte mit höheren Frequenzen  $\omega(q)$  werden als *optischer Zweig*, die mit geringeren Frequenzen als *akustischer Zweig* bezeichnet. Zwischen den beiden Zweigen gibt es ein „verbotenes“ Frequenzintervall, in dem es keine erlaubten Zustände gibt. Die Bezeichnungen sind aus der Betrachtung der Auslenkungen der beiden Untergitter hervorgegangen. Setzt man die beiden gefundenen Lösungen  $\omega(q)$  in den ebene



**Abb. 2.4.:** Dispersionsrelation für eine lineare Kette mit zweiatomiger Basis. Die rote Kurve wird als *akustischer Zweig*, die blaue als *optischer Zweig* bezeichnet. Die schwarz gestrichelte Linie deutet die Dispersionsrelation im Rahmen der Debye-Näherung an.

Wellen-Ansatz für die atomaren Auslenkungen ein, zeigt sich, dass für  $q \rightarrow 0$  bei der Schwingungen im akustischen Zweig alle Atome in Phase schwingen, wie es bei einer akustischen Welle in einem homogenen Medium der Fall wäre. Im optischen Zweig dagegen schwingen benachbarte Atome bei kleinen  $q$  gegenphasig, so dass ein oszillierendes Dipolmoment entlang der Kette entsteht, falls die beiden Basisatome polarisiert sind. Die Schwingungsmode wäre dann *optisch aktiv* [69].

Der akustische und der optische Zweig unterscheiden sich darüber hinaus hinsichtlich der Schallgeschwindigkeiten  $d\omega/dq$ , die sich aus der Dispersionsrelation ergeben. Aus Abb. 2.4 geht hervor, dass die Gruppengeschwindigkeit der optischen Moden für kleine  $q$  und am Rand der Brillouin-Zone gegen null geht, während akustische Moden für kleine Wellenvektoren eine konstante Schallgeschwindigkeit aufweisen, die bereits der Debye-Näherung zugrunde lag. Wie bereits im Fall der monoatomaren, linearen Kette geht auch die Gruppengeschwindigkeit der akustischen Mode am Rand der Brillouin-Zone gegen null. Man erkennt außerdem, dass die Schallgeschwindigkeit der akustischen Mode in der gesamten Brillouin-Zone größer ist als die der optischen Mode. Dieses Resultat wird bei der Auswertung der zeitaufgelösten Elektronenbeugungsmessungen in Kap. 5 von

Bedeutung sein.

Betrachtet man nun den Fall eines dreidimensionalen Kristalls, werden der akustische und der optische Zweig in der Regel aufspalten, da nun verschiedene Polarisationsrichtungen möglich werden, d.h. es treten transversal- und longitudinal-polarisierte akustische und optische Moden mit unterschiedlichen Dispersionsrelationen auf. Diese werden abkürzend als TA-, LA-, TO- und LO-Moden bezeichnet. Befinden sich  $p$  Atome in der Elementarzelle, dann liefert die Dispersionsrelation  $3p$  Zweige: 3 akustische, bei denen die Dispersionsrelation für kleine Wellenvektoren  $q$  linear ist, und  $3p - 3$  optische. Dies folgt aus der Zahl der Freiheitsgrade der Atome [106].

Die Energie der Gitterschwingungen ist quantisiert und folgt der Bose-Einstein-Statistik. Um dieser Quantisierung Rechnung zu tragen, wird das Konzept der *Phononen* eingeführt. Ein Phonon hat (analog zum Photon) die Quantenenergie  $\hbar\omega$ . Da der Wellenvektor  $q$  im Falle der Gitterschwingungen nicht eindeutig definiert ist ( $q$  und  $q' = q + \frac{2\pi}{a}$  sind äquivalent), kann die Größe  $\hbar q$  nicht als Impuls im eigentlichen Sinne interpretiert werden. Stattdessen bezeichnet man  $\hbar q$  als *Kristallimpuls* oder *Quasiimpuls*. Mit der Einführung des Phonons können Wechselwirkungen zwischen Phononen und anderen Quanten wie ein Streuprozess zwischen zwei Teilchen behandelt werden, d.h. es gelten Energie- und Impulserhaltung [40].

## 2.4. Energietransport durch Phononen

Die Wärmeleitfähigkeit in Isolatoren, Halbleitern und Halbmetallen wird bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte von Phononen dominiert [206]. Im Rahmen eines kinetischen Modells kann die Wärmeleitfähigkeit durch Phononen  $\kappa_{\text{phon}}$  durch ihre mittlere freie Weglänge  $l$ , die spezifische Wärmekapazität<sup>5</sup>  $c$ , die mittlere Zeit  $\tau$  zwischen zwei Streuereignissen und die Schallgeschwindigkeit  $v$  ausgedrückt werden [27]:

$$\kappa = \frac{1}{3}cvl = \frac{1}{3}cv^2\tau \quad (2.22)$$

Mit Hilfe dieser simplen Gleichung wurden die in Tab. 2.2 aufgeführten mittleren freien Weglängen  $l$  und Streuzeiten  $\tau$  der Phononen in Bi und Si bei Raumtemperatur abgeschätzt. Als Geschwindigkeit wurde dabei die in Gl. 2.9 definierte effektive Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{eff}}$  benutzt. Der mittlere zeitliche Abstand  $\tau$  zwischen zwei Streuereignissen folgt dann aus  $\tau = l/v_{\text{eff}}$ .

In den folgenden drei Abschnitten werden die qualitative Temperaturabhängigkeit der phononischen Wärmeleitfähigkeit im Kristallvolumen, sowie die Besonderheiten von Bi und Si eingehender erläutert.

### 2.4.1. Beiträge zur Phononen-Streuung

Im Allgemeinen tragen eine Vielzahl möglicher Prozesse zur Phononenstreuung bei. Alle Störungen der Kristallsymmetrie, z.B. durch Versetzungen oder Verunreinigungen,

<sup>5</sup>d.h. die Wärmekapazität pro Volumen

Material	$\kappa_{\text{phon}}$ [W/(K m)]	$c$ [J/(m <sup>3</sup> K)]	$v_{\text{eff}}$ [m/s]	$l$ [nm]	$\tau$ [ps]
Bi	1.9	$1.19 \times 10^6$	1198	4	3.3
Si	156	$1.63 \times 10^6$	6356	45	7.1

**Tab. 2.2.:** Einige Materialkonstanten für Bi und Si, sowie die sich daraus ergebenden mittleren freien Wellenlängen  $l$  und Streuzeiten  $\tau$  der Phononen bei Raumtemperatur. Die Werte für die phononische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\text{phon}}$  und die spezifische Wärmekapazität  $c$  stammen aus [112], die effektive Schallgeschwindigkeit aus Kap. 2.2.

tragen zur erhöhten Streuung der Phononen, und damit zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei. In einem sorgfältig präparierten Kristall bleibt unter Vernachlässigung dieser Beiträge<sup>6</sup> nur die Verzerrung des Kristalls durch die Phononen selbst als letzter Streuprozess über: die *Phonon-Phonon-Streuung*.

Bei sehr hohen Temperaturen ( $T \geq \Theta_D$ ) ist die Wärmekapazität  $c$  konstant, und die Streurate  $\tau^{-1}$  ist proportional zur Gesamtanzahl der Phononen. Damit ist die mittlere freie Weglänge  $l$  umgekehrt proportional zur Temperatur:  $l \propto 1/T$  und damit  $\kappa \propto 1/T$  für  $T > \Theta_D$ .

Mit abnehmender Temperatur steigt demnach die mittlere freie Weglänge an, bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) kann sie im Höchstfall die Abmessung des Kristalls erreichen. In diesem – als *boundary scattering regime* oder *Casimir-Regime* bezeichneten – Temperaturbereich wird die mittlere freie Weglänge  $l$  daher als konstant angenommen, und die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  wird durch die Wärmekapazität  $c$  bestimmt. In der Debye-Näherung findet man bei tiefen Temperaturen einen Anstieg der Wärmekapazität  $c \propto T^3$ , daher gilt für  $T \ll \Theta_D$ :  $\kappa \propto T^3$ .

Zwischen diesen beiden Extremfällen muss die konkrete Temperaturabhängigkeit der Phonon-Phonon-Streuung betrachtet werden. Dazu werden zunächst zwei qualitativ unterschiedliche Streuregime unterschieden (s. Abb. 2.5) [206]:

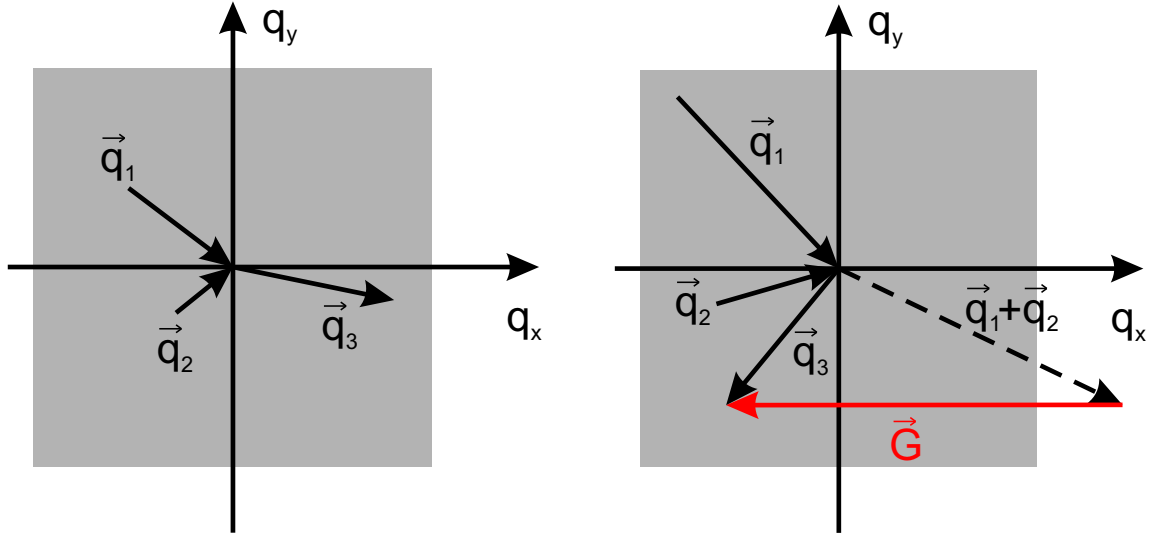
- *N(ormal)-Prozesse:* Bei der Streuung zweier Phononen  $\vec{q}_1, \vec{q}_2$  wird durch die Anharmonizität des elastischen Potentials aus den beiden ursprünglichen Phononen ein drittes mit Wellenvektor  $\vec{q}_3$  erzeugt, wobei der Gesamtimpuls der Phononen erhalten bleibt, wenn alle beteiligten Impulsvektoren  $\hbar\vec{q}_i$  innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen:

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 \quad (2.23)$$

Betrachtet man die Phononenenergien auf beiden Seiten der Gleichung, stellt man allerdings fest, dass sich – im Rahmen der Debye-Näherung  $\omega = v|\vec{q}|$  – keine Änderung der transportierten Energie ergibt. Energie und Impuls bleiben also unverändert: die Normalprozesse tragen nicht zum Wärmeleitungswiderstand bei.

- *U(mklapp)-Prozesse:* Bei höheren Temperaturen werden zunehmende auch Zustände mit Impulsvektoren nahe dem Brillouin-Zonenrand besetzt. Wird nun durch anharmonische Wechselwirkung zweier solcher Phononen ein drittes erzeugt, kann

<sup>6</sup>Die Streuung der Phononen an den Ladungsträgern bleibt unberücksichtigt, da sich die Diskussion auf Materialien mit geringer Ladungsträgerdichte beschränkt.



**Abb. 2.5.:** Darstellung der Phonon-Phonon-Streuprozesse: (a) Beim Normal-Process (N-Process) ändert sich der Gesamtimpuls des Phononengases nicht, während (b) beim Umklapp-Process (U-Process) durch Rückfaltung in die erste Brillouin-Zone (grau markiert) ein Phonon mit umgekehrter Propagationsrichtung erzeugt werden kann. Dabei kommt es zu einem Impulsübertrag von  $\hbar\vec{G}$  [27].

dieses einen Impulsvektor haben, der außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Wellenvektoren  $\vec{q}_3$  und  $\vec{q}_3 \pm \vec{G}$  kann der Impulsvektor  $\vec{q}_3$  in die erste Brillouin-Zone zurückgefaltet werden und ergibt dann einen Impuls, der der Propagationsrichtung der beiden ursprünglichen Phononen entgegengesetzt ist:

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{G} \quad (2.24)$$

Im Gegensatz zum N-Process ändern sich beim U-Process sowohl der Gesamtimpuls als auch die transportierte Energie, d.h. der Wärmefluss wird durch U-Prozesse vermindert!

Die Effektivität der U-Prozesse wird durch die Anzahl der besetzten Zustände mit genügend großen Wellenvektoren  $\vec{q}_{1,2}$  bestimmt, da die Summe  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2$  außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen muss, um einen U-Process zu bewirken. In der Debye-Näherung findet man für Wellenvektoren  $q = G/2 = \pi/a$  eine Abhängigkeit der Besetzungszahl gemäß<sup>7</sup>  $N(G/2) \propto e^{-\Theta_D/T}$ . Zur Anregung eines U-Prozesses werden zwei Phononen mit Wellenvektoren  $q \approx G/2$  benötigt, daher variiert die Wahrscheinlichkeit für einen U-Process mit  $e^{-2\Theta_D/T}$ .

Für Temperaturen  $T \geq \Theta_D$  kann man annehmen, dass die Wärmekapazität in guter Näherung konstant ist. Da die Streurrate durch U-Prozesse mit  $\tau_U^{-1} \propto e^{-2\Theta_D/T}$  bestimmt

<sup>7</sup>Die skizzierte Überlegung stellt nur eine grobe Abschätzung dar, insbesondere fehlt die Mittelung über die verschiedenen Kombinationen  $\{\vec{q}_1, \vec{q}_2\}$ , die Berücksichtigung der Streuquerschnitte, etc. Die exponentielle Abnahme mit  $\Theta_D/T$  findet sich aber in den Messungen wieder.

wird, erhält man für  $T > \Theta_D$  eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit gemäß  $\kappa \propto e^{2\Theta_D/T}$ . Zusammenfassend darf man von der Variation der phononischen Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur erwarten, dass sie für sehr tiefe Temperaturen zunächst mit  $T^3$  zunimmt, ein Maximum annimmt, und dann mit  $e^{2\Theta/T}$  wieder abfällt. Bei sehr hohen Temperaturen geht die Exponentialfunktion über in eine  $1/T$ -Abnahme. Dieses Verhalten wird auch tatsächlich für viele Materialien mit geringer Ladungsträgerdichte beobachtet (vgl. Abb. 2.6, links).

An Oberflächen und Grenzflächen treten zusätzliche Streuprozesse auf, da der Bruch der Translationssymmetrie eine Verzerrung des Kristallgitters bewirkt, die einige Lagen tief ins Volumen hineinreichen kann [152]. Trotz erheblicher Anstrengungen auf diesem Gebiet ist das Verständnis der genauen mikroskopischen Vorgänge noch immer unvollständig.<sup>8</sup> Die starke diffuse Streuung an Oberflächen und Grenzflächen hat ihre Ursache sowohl in der Rauigkeit als auch in Variationen der chemischen Zusammensetzung der Grenzflächen. Der – verglichen mit dem Kristallvolumen – erheblich größere Streuquerschnitt (Faktor 80 [152]) der diffusen Streuung liefert noch Anlass zu Kontroversen. Diffuse Streuung an Grenzflächen kann zu einer *Modenkonversion* führen: longitudinale Phononen können in transversale konvertiert werden und umgekehrt [183]. Dies ist eine Auswirkung der Kristallanisotropie auf den Reflexionsprozess.

### 2.4.2. Wärmeleitung in Wismut

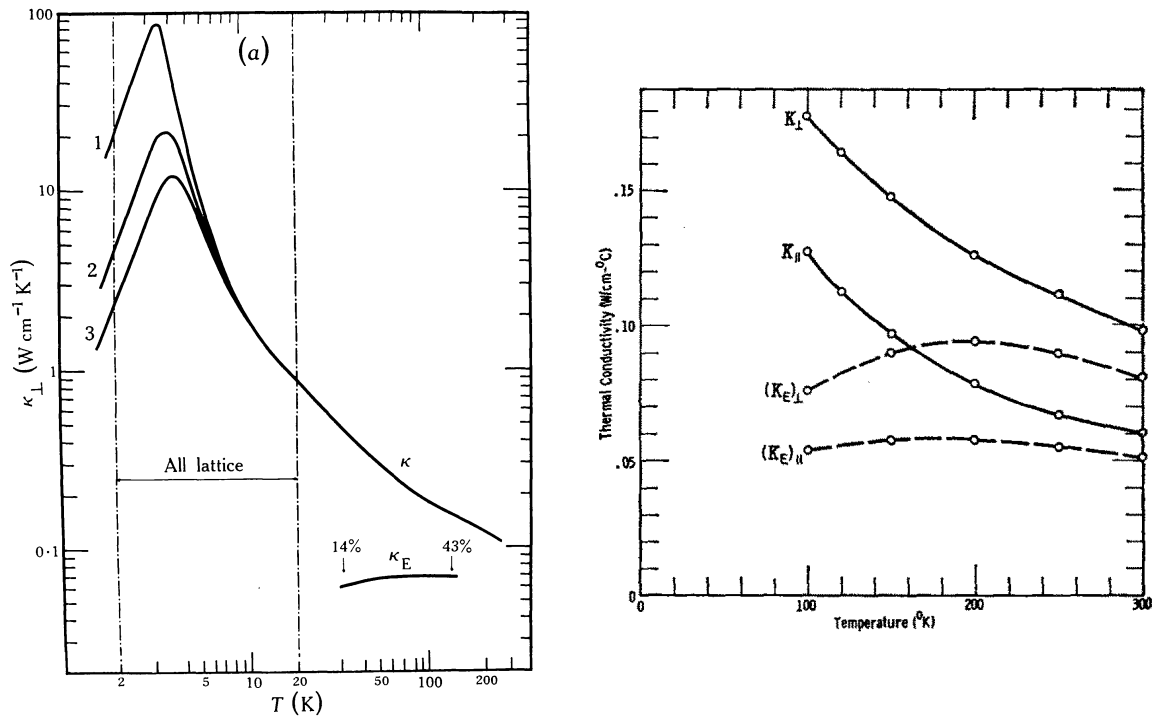
Im Gegensatz zu Isolatoren und Metallen, in denen Wärme nahezu ausschließlich durch Phononen bzw. Elektronen transportiert wird, tragen in Halbleitern und Halbmetallen sowohl die Phononen als auch die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) zur Wärmeleitung bei. Die relativen Beiträge der Phononen und Ladungsträger zur gesamten Wärmeleitfähigkeit variieren dabei mit der Temperatur: bei tiefen Temperaturen dominiert der phononische Beitrag, aber mit steigender Temperatur wächst die Anzahl der angeregten Ladungsträger und damit auch ihr relativer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit [90].

Der in Abb. 2.6 links gezeigte Verlauf der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur ähnelt dem in Kap. 2.4.1 beschriebenen, für Phononen typischen Verhalten und weist ein Maximum bei  $T_{\max} = 3.5$  K auf [90]. Die Kurven 1, 2 und 3 wurden an Kristallen mit verschiedenen Querschnittflächen gemessen (1: maximaler Durchmesser, 3: minimaler Durchmesser). In großen Bi-Proben (Kurve 1) wurden Werte von bis zu 100 W/(cm K) gemessen. Damit ist Bi einer der besten Wärmeleiter im Temperaturbereich von wenigen K [90]. Kleinere Proben (Kurven 2 und 3) zeigen bei sehr tiefen Temperaturen eine geringere Wärmeleitfähigkeit als große Proben, da die Phononen, die bei diesen Temperaturen prinzipiell eine größere freie Weglänge hätten, an den Rändern der Probe gestreut werden.

Obwohl das Kristallgitter von Bi nur wenig von einem kubischen Gitter abweicht (s. Kap. 4.2.1), führt diese Verzerrung zu einer starken Anisotropie der Transporteigenschaften.

---

<sup>8</sup>Stand 1988 [200]. Die aktuellen Publikationen auf diesem Gebiet zeigen aber, dass dies noch immer gilt.



**Abb. 2.6.:** Wärmeleitfähigkeit von Bi-Kristallen. Links: Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{\perp}$  zeigt als Funktion der Temperatur  $T$  weitgehend das für Phononen typische Verhalten mit einem Maximum bei  $T_{\max} = 3.5$  K [90]. Rechts: Die Beiträge der Phononen und Ladungsträger zur Wärmeleitfähigkeit von Wismut für  $T = 90 - 300$  K [53]. Die Indizes  $\parallel$  und  $\perp$  bezeichnen die Richtungen parallel und senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse, der Index E kennzeichnet eine elektronische Komponente.

enschaften, wie ein Vergleich der Komponenten der Wärmeleitfähigkeit parallel und senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse des Bi-Kristalls zeigt (vgl. Abb. 2.6 rechts). Sowohl bei der elektronischen, als auch bei der phononischen Komponente ist der Transport senkrecht zur Symmetrieachse stets höher als parallel dazu. Beim phononischen Beitrag ist dies auf den Einfluss der Schallgeschwindigkeit  $v$  in Gl. 2.22 zurückzuführen. Diese hängt nur wenig von der Temperatur ab, ist aber stark anisotrop [128, 90].

Bei Temperaturen im Bereich 2-20 K tragen nur die Phononen signifikant zur Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  bei. Diese variiert für Temperaturen unterhalb von  $T_{\max}$  wie  $\kappa \propto T^3$ , d.h. sie wird bestimmt durch die spezifische Wärmekapazität  $c$ . Bei höheren Temperaturen (20-300 K) nimmt der Beitrag der Phononen mit  $1/T$  ab; dies ist ein Anzeichen für Phononen-Umklapp-Prozesse als dominante Streueignisse [186]. Neben der Phonon-Phonon-Streuung tragen auch Fremdatome und Störungen der Kristallstruktur (Versetzungen, Domängengrenzen) zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit bei. Insbesondere die Phononenstreuung an Versetzungen, die bei plastischen Verzerrungen eines Kristalls entstehen, verringert die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich [128]. Die prinzipielle Temperaturabhängigkeit ( $T^3$ -Verhalten bei tiefen Temperaturen,  $1/T$ -Abfall bei hohen Temperaturen) ändert sich dabei aber nicht, sie ist vergleichbar mit reinen, defektarmen Kristallen.

In Bi gibt es neben der (*mono-*)polaren Wärmeleitung durch einzelne Elektronen und Löcher ( $\kappa_e$ ,  $\kappa_h$ ), die bei normalen Metallen mit konstanter Ladungsträgerdichte dominiert, einen zusätzlichen signifikanten Beitrag  $\kappa_{bp}$  durch *bipolaren elektronischen Wärmeleitung* [186, 54, 16]: ein Temperaturgradient führt in Halbleitern und Halbmetallen zu einer räumlichen Variation der freien Ladungsträgerdichte, d.h. der Anzahl von Elektronen im Leitungsband und von Löchern im Valenzband. Elektron-Loch-Paare, die am heißen Ende erzeugt werden, diffundieren in Richtung des Temperaturgradienten und rekombinieren am kälteren Ende. Dabei wird die Ionisierungsenergie  $E_i$  zwischen den beiden Stellen transportiert. Die bipolare Wärmeleitung trägt nur dann nennenswert zur Gesamtwärmeleitung bei, wenn Elektronen und Löcher eine hohe Mobilität aufweisen. Ihr Beitrag ist besonders groß, wenn die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern gleich groß sind. Die monopolaren Beiträge  $\kappa_{e,h}$  und der bipolare Anteil  $\kappa_{bp}$  addieren sich zur gesamten elektronischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_E = \kappa_e + \kappa_h + \kappa_{bp}$ . Im Falle von Wismut ist der bipolare Anteil von derselben Größenordnung wie der monopolare, wobei das Verhältnis der beiden Beiträge mit der Temperatur variiert [186].

Bei  $T < 20$  K tragen die Ladungsträger im Vergleich zu den Phononen nur wenig zur Wärmeleitfähigkeit bei. Im Bereich  $T \approx 20 \dots 150$  K nimmt ihr relativer Beitrag jedoch monoton zu, da der Beitrag der Phononen bei Temperaturen  $T > 5$  K aufgrund zunehmender Streuprozesse abnimmt, während die Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger nahezu konstant bleibt [186, 108]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die abnehmende freie Weglänge der Elektronen durch ihre zunehmende Wärmekapazität kompensiert wird [186]. Bei 140 K ist bereits etwa die Hälfte der Wärmeleitfähigkeit auf Ladungsträger zurückzuführen [90]. Die parabolische Form der elektronischen Beiträge in Abb. 2.6 spiegelt die Variation der bipolaren elektronischen Wärmeleitfähigkeit wider, da die unipolaren Beiträge nahezu temperaturunabhängig sind.

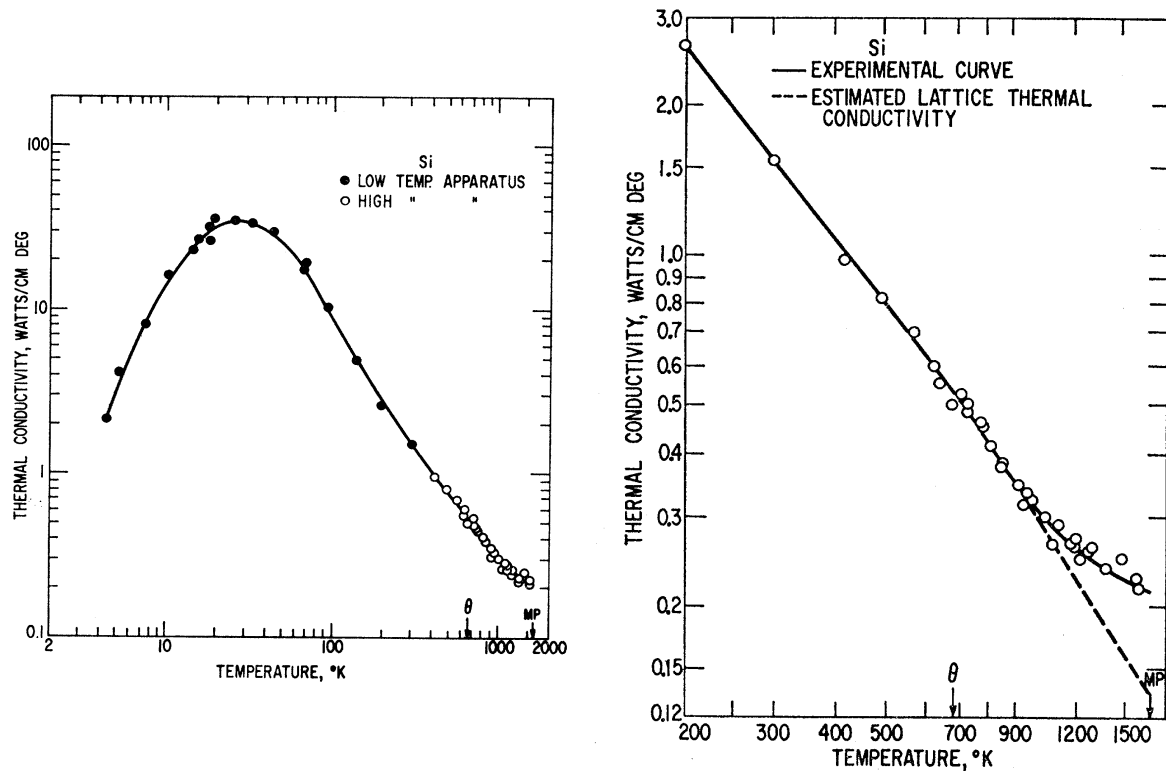
### 2.4.3. Wärmeleitung in Silizium

Ähnlich wie beim Wismut wird auch in Silizium die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen allein von Phononen getragen [16]. Zur Beschreibung der in Abb. 2.7 dargestellten Messergebnisse von *Glassbrenner und Slack* [58] wurden Modell für verschiedene Phononen-Streuprozesse verwendet, die auf den Arbeiten von *Callaway, Klemens und Holland* (ca. 1960, [20, 81] und Zitate darin) basieren.

Um die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Bereich  $T = 3 \dots 300$  K wiederzugeben, mussten die Streuraten, die die diffuse Phononenstreuung an den Probenrändern, die Isotopenstreuung und Drei-Phononen-Umklappprozesse beschreiben, zu einer Gesamtstreurrate addiert werden. Die Grundlage für eine solche Addition liefert *Matthiesen's Regel*, nach der die Streuraten von Prozessen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, addiert werden können, um die Gesamtstreurrate zu ermitteln [4]. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt bei hohen Temperaturen ( $T > \Theta_D$ ) stärker als mit dem für Drei-Phononen-Umklappprozesse typischen  $T^{-1}$ -Verhalten ab. Man muss daher zusätzlich auch Vier-Phononen-Umklappprozesse berücksichtigen, deren Streurrate mit  $T^2$  variiert, um die Temperaturabhängigkeit des Phononen-Beitrages bei hohen Temperaturen zufriedenstellend zu beschreiben.

Wie Abb. 2.7 rechts zeigt, wird der Einfluss des elektronischen Beitrages zur Wärmeleitfähigkeit nur bei Temperaturen oberhalb von 1000 K relevant, wenn die Anzahl





**Abb. 2.7.:** Links: Die Wärmeleitfähigkeit von Silizium wird bei Temperaturen unter 1000 K durch Phononen dominiert und zeigt die zu erwartende Temperaturabhängigkeit mit einem Maximum bei 25 K. Rechts: Erst bei  $T > 1000$  K findet man eine signifikante Abweichung von dem für Phononen zu erwartenden Verlauf (gestrichelte Kurve), da immer mehr Elektron-Loch-Paare gebildet werden, die zur Wärmeleitung beitragen [58].

der thermisch angeregten Ladungsträger groß ist. Allerdings wird der Beitrag der Ladungsträger selbst in der Nähe des Schmelzpunktes (1683 K) noch von den Phononen dominiert, auf die 62 % der Wärmeleitung zurückzuführen ist, während der bipolare und der polare Anteil nur 32 % bzw. 7 % beitragen.

Für die Interpretation der Messdaten in Kap. 5 ist entscheidend, dass die Wärmeleitfähigkeit von Si im Bereich 80...300 K mit  $\kappa_{\text{Si}} = 13 \dots 1.5 \text{ W}/(\text{cm K})$  um den Faktor 60...15 höher ist als die Wärmeleitfähigkeit von Bi, die im selben Temperaturintervall nur  $\kappa_{\text{Bi}} = 0.21 \dots 0.1 \text{ W}/(\text{cm K})$  beträgt.

## 2.5. Wärmeleitung an Grenzflächen

Die Grenzfläche zwischen zwei Materialien bildet aufgrund des dort auftretenden Bruchs in den elastischen Konstanten eine Barriere gegen den Phononentransport. Im Jahr 1941 fand der russische Physiker *Pjotr Kapitza*<sup>9</sup> an der Grenzfläche zwischen flüssigem Helium und Kupfer einen Temperatursprung, den er auf eine reduzierte Wärmeleitfähig-

<sup>9</sup>*Pjotr Leonidowitsch Kapitza*, russischer Physiker, 1894-1984. Nobelpreis für Physik im Jahre 1978 „für seine grundlegenden Erfindungen und Entdeckungen in der Tieftemperaturphysik“.

keit an der Grenzfläche zurückführte [179]. In der Folge wurde der Effekt nach seinem Entdecker als *Kapitza-Leitfähigkeit* bezeichnet. Er tritt jedoch nicht nur an fest-flüssig-Grenzflächen, sondern auch an der Grenzfläche zwischen Festkörpern auf [115]. In diesen Fällen ist die Bezeichnung *thermische Leitfähigkeit der Grenzfläche* (*thermal boundary conductivity*, TBC) üblich. Typische Werte für die TBC liegen bei  $10^8 - 10^9 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , was einer äquivalenten Schichtdicke von  $1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$  entspricht, wenn man die Wärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials zugrunde legt. Bei Filmen dieser Dicke liefert daher der Wärmeleitungswiderstand der Grenzfläche einen nicht zu vernachlässigenden Anteil zum Gesamtwert [27].

Analog zur Definition der Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{\dot{Q}}{A|\nabla T|} \quad (2.25)$$

wird die thermische Leitfähigkeit der Grenzfläche definiert durch

$$\sigma_{\text{TBC}} = \frac{\dot{Q}}{A\Delta T} \quad (2.26)$$

wobei  $\Delta T$  den Temperatursprung an der Grenzfläche mit Querschnittsfläche  $A$  bezeichnet.  $\dot{Q}$  steht für den Wärmefluss pro Zeiteinheit. Letzterer muss zur theoretischen Vorhersage der TBC unter Berücksichtigung der Materialkonstanten und der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  bestimmt werden. Dazu wird ausgenutzt, dass im thermischen Gleichgewicht für jede Phononenmode  $(\vec{q}, z)$  ein *detailliertes Gleichgewicht*<sup>10</sup> vorliegt, d.h. für jeden Wellenvektor  $\vec{q}$  und jede Polarisation  $z$  (transversal/longitudinal, akustisch/optisch) müssen gleich viele Phononen von Material 1 nach Material 2 und umgekehrt transmittiert werden. Insbesondere wird die Berechnung des Nettowärmestromes  $\dot{Q}_{\text{netto}}(T_1, T_2)$  aus den beiden Bruttowärmestromen  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1)$  und  $\dot{Q}_{2 \rightarrow 1}(T_2)$  vereinfacht:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}^{\text{netto}}(T_1, T_2) &= \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1) - \dot{Q}_{2 \rightarrow 1}(T_2) \\ &= \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1) - \underbrace{\dot{Q}_{2 \rightarrow 1}(T_2) + \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_2)}_{=0 \text{ (detailliertes Gleichgewicht)}} - \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_2) \\ &= \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1) - \dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_2) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dabei bezeichnet  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1)$  den Wärmestrom von Material 1 mit Temperatur  $T_1$  ins Material 2 mit Temperatur  $T_2$ .

Nach *Swartz* kann die Energiestromdichte  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1)/A$  von Material 1 nach Material 2 unter der Annahme völliger Isotropie innerhalb der Materialien und unter Vernachlässigung eventueller Anharmonizitäten berechnet werden aus [179]

$$\frac{\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1)}{A} = \frac{1}{2} \sum_j \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\omega_{D,1}} d\omega N_{1,j}(\omega, T_1) \hbar \omega v_{1,j} \alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, \omega) \cos \theta \sin \theta \quad (2.28)$$

<sup>10</sup>„Im detaillierten Gleichgewicht sind alle direkten und umgekehrten Reaktionsraten einander gleich.“  
(Kittel/Krömer: „Physik der Wärme“, Oldenbourg Verlag)

Dabei bezeichnet  $\omega$  die Phononenfrequenz,  $\theta$  den Einfallswinkel der Phononen auf die Grenzfläche,  $v_{1,j}$  die Schallgeschwindigkeit der Phononenmode  $j$  in Material 1,  $N_{1,j}(\omega, T_1)$  die volumenbezogene Besetzungszahl bei der Frequenz  $\omega$  (d.h. das Produkt von Zustandsdichte und Bose-Einstein-Verteilung<sup>11</sup> dividiert durch das Kristallvolumen) und  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, \omega)$  die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Phonon der Schwingungsmode  $j$  und der Frequenz  $\omega$  unter einem Einfallswinkel  $\theta$  auf die Grenzfläche ins Material 2 transmittiert wird. Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird dabei definiert als das Verhältnis von transmittierter zu eingestrahelter Energie.

Im Rahmen der Debye-Näherung, d.h. bei konstanter Schallgeschwindigkeit  $v_{1,j}$ , wird die Besetzungszahl  $N_{1,j}$  aus der Zustandsdichte nach Gl. 2.8 und der Bose-Einstein-Verteilung berechnet:

$$N_{1,j} = \frac{1}{V} \left( \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \right) \left( \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (2.29)$$

Zur Bestimmung der Wärmestromdichte müssen dann nur noch die Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, \omega)$  ermittelt werden. Abhängig vom Zustand der Grenzfläche und den Temperaturen der beiden Materialien wird dazu entweder das *Acoustic Mismatch Model* (AMM) oder das *Diffuse Mismatch Model* (DMM) verwendet (vgl. Abb. 2.8).

Im Falle sehr glatter Grenzflächen werden die Phononen entweder spiegelnd reflektiert oder über die Grenzfläche transmittiert, wobei ihre relativen Phasenlagen jeweils erhalten bleiben. Korruptionen der Grenzfläche hingegen führen zu einer Änderung der Phasenlage bei der Streuung. Die Streuung wird in diesem Fall als diffus betrachtet, und die Phononen werden in alle Richtungen gestreut.

Als Entscheidungskriterium für die Frage, ob die Streuung an der Grenzfläche als spekulär oder diffus zu behandeln ist, wird die mittlere Grenzflächenrauigkeit  $\delta$  mit der mittleren Wellenlänge  $\lambda$  verglichen [151, 27]:

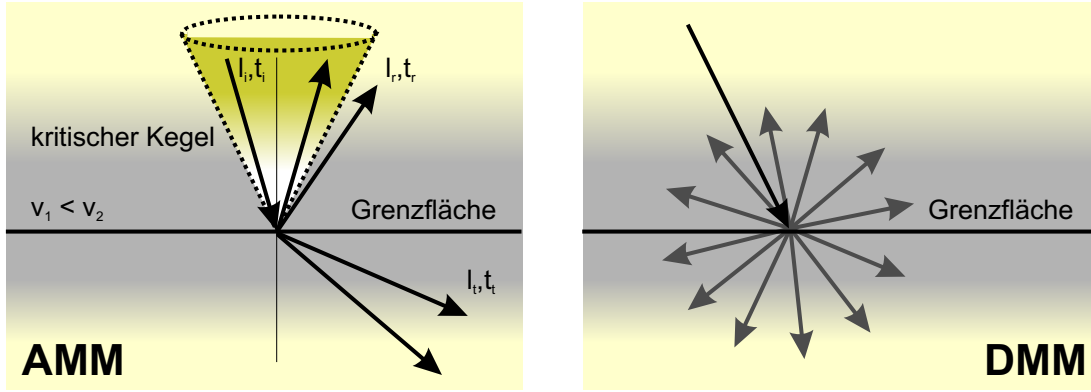
$$\frac{\delta}{\lambda} \begin{cases} \ll 0.1 & \text{glatte Grenzfläche, spekulare Streuung} \\ \gg 0.1 & \text{raue Grenzfläche, diffuse Streuung.} \end{cases} \quad (2.30)$$

Im Falle der spekulären Streuung bei tiefen Temperaturen und glatten Oberflächen findet das AMM Anwendung. Bei hohen Temperaturen und rauen Grenzflächen hingegen beschreibt man die Transmissionskoeffizienten im Rahmen des DMM.

### 2.5.1. Das Acoustic Mismatch Model (AMM)

Im *Acoustic Mismatch Model* geht man von der Annahme aus, dass die Phononen im Rahmen der Elastizitätstheorie der Kontinua beschrieben werden können. Die Grenzfläche wird als glatte Fläche betrachtet, an der die Phononen entweder spiegelnd reflektiert

<sup>11</sup>Die Annahme, dass die Besetzungszahlen der Phononenzustände durch Gleichgewichtsverteilungen beschrieben werden können, beruht auf der Tatsache, dass die Bruttowärmeströme  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}$  und  $\dot{Q}_{2 \rightarrow 1}$  jeweils deutlich größer sind als der Nettowärmestrom  $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} - \dot{Q}_{2 \rightarrow 1}$ . Letzterer wird daher als eine vernachlässigbare Störung des Phononensystems betrachtet [179].



**Abb. 2.8.:** Das *Acoustic Mismatch Model* (AMM) und das *Diffuse Mismatch Model* (DMM) unterscheiden sich in der Behandlung der Phononenstreuung an der Grenzfläche: im AMM werden die Phononen als ebene Wellen beschrieben, welche beim Auftreffen auf die Grenzfläche gebrochen oder reflektiert werden. Im Rahmen des DMM hingegen werden die Phononen an der Grenzfläche diffus in alle Richtungen gestreut.

oder transmittiert werden. Die Phononen werden dabei als ebene Wellen behandelt, die atomare Struktur der Festkörper wird vernachlässigt.

Bei der Transmission kommt es – analog zur Optik – aufgrund der unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten  $v_{1,2}$  zur Brechung an der Grenzfläche. Trifft ein Phonon unter dem Winkel  $\theta_1$  auf die Grenzfläche, wird es unter einem Winkel  $\theta_2$ , der aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz folgt, ins Medium 2 transmittiert:

$$\sin \theta_2 = \frac{v_2}{v_1} \sin \theta_1 \quad (2.31)$$

Aufgrund der Brechung an der Grenzfläche gibt es für Phononen, die von einem Medium 1 mit geringerer Schallgeschwindigkeit  $v_1$  in ein Medium 2 mit höherer Schallgeschwindigkeit  $v_2$  transmittiert werden, einen kritischen Einfallswinkel  $\theta_1^{\text{krit}}$ , bei dem es zur Totalreflexion kommt:

$$\sin \theta_1^{\text{krit}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (2.32)$$

Phononen, die innerhalb des kritischen Kegels mit Öffnungswinkel  $\theta_1^{\text{krit}}$  (s. Abb. 2.8) auf die Grenzfläche treffen, werden mit einer Wahrscheinlichkeit  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, \omega)$  ins Medium 2 transmittiert, bei Winkeln  $\theta_1 > \theta_1^{\text{krit}}$  werden sie vollständig reflektiert. In Richtung abnehmender Schallgeschwindigkeit (hier:  $2 \rightarrow 1$ ) gibt es keinen kritischen Winkel, d.h. alle Phononen werden durch die Grenzfläche transmittiert.

Sowohl bei der Reflexion, als auch bei der Transmission eines Phonons kann es zur Modenkonzersion kommen, d.h. aus einem longitudinalen Phonon wird ein transversales, ein optisches Phonon zerfällt in akustische Phononen, etc. Da die Schallgeschwindigkeiten für longitudinale und transversale, sowie für akustische und optische Phononen in beiden Materialien unterschiedlich sind, erhält man unter Berücksichtigung der möglichen Modenkonzersionen für jede Kombination  $\{v_{1,i}, v_{2,j}\}$  einen kritischen Winkel  $\theta_{(1,i)(2,j)}^{\text{krit}}$ .

Die Wahrscheinlichkeit für die Modenkonzersion folgt ebenso wie die Transmissionswahrscheinlichkeit aus der Anwendung der Elastizitätstheorie unter Berücksichtigung der folgenden Kontinuitätsbedingungen an der Grenzfläche [179, 26, 6]:

- Die Normal- und Parallelkomponente der thermischen Auslenkungen müssen auf beiden Seiten der Grenzfläche identisch sein, da es sonst zu einer Separation bzw. einem Gleiten der Materialien gegeneinander kommen würde.
- Außerdem muss die Projektion des Spannungstensors auf die Grenzflächennormale an der Grenzfläche stetig sein.

Wendet man diese Randbedingungen im Rahmen der Elastizitätstheorie der Kontinua an, erhält man akustische Pendants zu den Fresnel-Gleichungen der Elektrodynamik [132]. In Kap. 5 wird eine Lösung dieses Gleichungssystems für das Materialsystems Bi/Si eingehender diskutiert.

Die Berechnung der TBC kann weiter vereinfacht werden, wenn man annimmt, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit nicht von der Phononenfrequenz abhängt, sondern nur von der jeweiligen Phononenmode und dem Einfallswinkel:  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j)$ . Damit kann das Integral in Gl. 2.28 in zwei Faktoren aufgespalten werden. Aus der Integration über den Einfallswinkel  $\theta$  erhält man dann eine räumlich gemittelte Transmissionswahrscheinlichkeit  $\Gamma_{1,j}$  für die Phononenmode  $j$  in Material 1:

$$\Gamma_{1,j} = \int_0^{\pi/2} d\theta \alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j) \cos \theta \sin \theta \quad (2.33)$$

Das Integral zur Berechnung des Wärmestromdichte von Material 1 ins Material 2 kann dann geschrieben werden als

$$\frac{\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}(T_1)}{A} = \frac{1}{2} \sum_j v_{1,j} \Gamma_{1,j} \underbrace{\int_0^{\omega_{D,1}} d\omega N_{1,j}(\omega, T_1) \hbar \omega}_{u_1(T_1)} \quad (2.34)$$

$u_1(T_1)$  steht dabei für die Energiedichte im Material 1 mit Temperatur  $T_1$ . Mit diesem Ergebnis kann die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche aus der Definition in Gl. 2.26 und unter Ausnutzung des detaillierten Gleichgewichts (s. Gl. 2.27) berechnet werden:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_1, T_2) = \frac{\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}^{\text{netto}}(T_1, T_2)}{A(T_1 - T_2)} = \frac{1}{2} \sum_j v_{1,j} \Gamma_{1,j} \frac{u_1(T_1) - u_1(T_2)}{T_1 - T_2} \quad (2.35)$$

Um die Auswertung von Gl. 2.35 zu erleichtern, kann die Energiedichte  $u_1(T_1)$  durch eine dimensionslose Funktion  $g(\Theta_{D,1}/T)$  ausgedrückt werden. Dazu wird Gl. 2.29 in die Definition von  $u_1(T_1)$  eingesetzt, und man erhält als Ergebnis

$$u_1(T_1) = \frac{k_B^4 T_1^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_{1,j}^3} \int_0^{\Theta_{D,1}/T_1} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{k_B^4 T_1^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_{1,j}^3} g\left(\frac{\Theta_{D,1}}{T_1}\right) \quad (2.36)$$

Gl. 2.35 und Gl. 2.36 können nun zusammengefasst werden, um die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche zu berechnen:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_1, T_2) = \frac{k_B^4}{4\pi^2\hbar^3} \left( \sum_j \frac{\Gamma_{1,j}}{v_{1,j}^2} \right) \frac{T_1^4 g\left(\frac{\Theta_{D,1}}{T_1}\right) - T_2^4 g\left(\frac{\Theta_{D,1}}{T_2}\right)}{T_1 - T_2} \quad (2.37)$$

Für kleine Temperaturdifferenzen  $T_2 - T_1$  entspricht der Bruch in Gl. 2.35 der Ableitung der Energiedichte nach der Temperatur. Dies ist per Definition die spezifische Wärmekapazität  $c_1(T_1)$  des Materials 1, so dass man die TBC ausdrücken kann durch

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_1) = \frac{1}{2} \sum_j v_{1,j} \Gamma_{1,j} \left[ \frac{du_1(T)}{dT} \right]_{T=T_1} = \frac{1}{2} \sum_j v_{1,j} \Gamma_{1,j} c_1(T_1) \quad (2.38)$$

Bei sehr tiefen Temperaturen kann das Integral in Gl. 2.28 statt bis zur Obergrenze  $\omega_{D,1}$  (Debye-Frequenz in Material 1) bis  $\infty$  ausgeführt werden, ohne einen merklichen Fehler zu produzieren. Die TBC hängt dann nur noch von den Schallgeschwindigkeiten  $v_{1,j}$ , den Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\Gamma_{1,j}$  und der Temperatur  $T$  ab [179]:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T) = \left( \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3} \left( \sum_j v_{1,j}^{-2} \Gamma_{1,j} \right) \right) T^3 \quad (2.39)$$

### 2.5.2. Das Diffuse Mismatch Model (DMM)

Aufgrund der starken Phononenstreuung an rauen Grenzflächen haben *Swartz* und *Pohl* als Alternative zum *Acoustic Mismatch Model* (AMM) das *Diffuse Mismatch Model* (DMM) vorgeschlagen [178, 179]: zur Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, \omega)$  wird davon ausgegangen, dass alle Phononen beim Auftreffen auf die Grenzfläche diffus gestreut werden, wobei sie die Information über ihre Herkunft verlieren. Die Energie des Phonons  $\hbar\omega$  ist die einzige Erhaltungsgröße bei diesem Streuprozess, über dessen Natur im DMM keine weiteren Annahmen gemacht werden [179]. Der Endzustand  $(\vec{q}_2, j_2)$  nach der Streuung ist daher vollkommen unabhängig vom Anfangszustand  $(\vec{q}_1, j_1)$ , und es wird – analog zu *Fermis Goldenen Regel* – angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, auf die eine oder andere Seite der Grenzfläche gestreut zu werden, nur vom Verhältnis der Zustandsdichten der beiden Materialien bei der betrachteten Frequenz  $\omega$  abhängt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit hängt somit nicht mehr vom Einfallswinkel  $\theta$  und der Schwingungsmode  $j$  ab, sondern nur noch von der Frequenz:  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\omega)$ .

Zur Berechnung der Transmissionskoeffizienten  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\omega)$  wird das Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes ausgenutzt, in diesem Fall die Tatsache, dass die Anzahl der Phononen mit Frequenz  $\omega$ , die die Grenzfläche überqueren, im thermischen Gleichgewicht in beide Richtungen identisch sein muss. Außerdem muss die Transmissionswahrscheinlichkeit  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\omega)$  gleich der Reflexionswahrscheinlichkeit  $1 - \alpha_{2 \rightarrow 1}(\omega)$  sein, da Phononen, die über die Grenzfläche transmittiert worden sind, nicht von solchen unterschieden werden können, die von der Grenzfläche reflektiert worden sind. Verbindet man diese beiden Gleichungen mit dem Ansatz aus Gl. 2.28, ohne die Integration über  $\omega$  auszuführen, erhält man die Transmissionswahrscheinlichkeit im DMM [179]:

$$\alpha_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{\sum_j v_{2,j} N_{2,j}(\omega, T)}{\sum_{i,j} v_{i,j} N_{i,j}(\omega, T)} \quad (2.40)$$

Diese wird durch Verwendung der Debye-Zustandsdichte aus Gl. 2.8 weiter vereinfacht zu

$$\alpha_{1 \rightarrow 2} = \frac{\sum_j v_{2,j}^{-2}}{\sum_{i,j} v_{i,j}^{-2}} \quad (2.41)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $\alpha_{1 \rightarrow 2}$  ist nun unabhängig von  $\omega$ , da die Frequenz durch die Verwendung der Debye-Zustandsdichten quadratisch in Zähler und Nenner eingeht und daher gekürzt wird. Der Ausdruck enthält daher nur noch die Geschwindigkeiten der Phononenmoden in den beiden Materialien. Somit sind die Transmissionskoeffizienten im DMM erheblich einfacher zu berechnen als im AMM, welches die aufwendige Lösung eines Gleichungssystems erfordert (s. Kap. 5.2.3).

Wie schon beim AMM dargestellt, kann durch Integration über den Winkel  $\theta$  die räumlich gemittelte Wahrscheinlichkeit  $\Gamma_1$  für die Transmission eines Phonons von Seite 1 auf die Seite 2 angegeben werden. Die Integration liefert in diesem Fall nur einen zusätzlichen Faktor  $1/2$ :

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2} \frac{\sum_j v_{2,j}^{-2}}{\sum_{i,j} v_{i,j}^{-2}} \quad (2.42)$$

Einsetzen der Transmissionswahrscheinlichkeit aus Gl. 2.42 und der Zustandsdichte aus Gl. 2.8 in Gl. 2.38 liefert bei Integration bis  $\infty$  statt bis  $\omega_{D,1}$  das folgende Endergebnis im Rahmen des DMM:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T) = \left( \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3} \left( \sum_j v_{1,j}^{-2} \right) \Gamma_i \right) T^3 \quad (2.43)$$

Dieses Ergebnis gibt – wie schon beim AMM erwähnt – einen Grenzwert für sehr tiefe Temperaturen an, da der Fehler, der durch die Integration bis  $\infty$  statt bis zur Debye-Frequenz  $\omega_{D,1}$  entsteht, in diesem Fall vernachlässigbar gering ist. Man findet bei einem Vergleich der Tieftemperatur-TBC nach dem AMM (Gl. 2.39) und DMM (Gl. 2.43) eine identische Variation mit der Temperatur ( $T^3$ ), die von der Ableitung der inneren Energiedichte  $u(T)$  nach der Temperatur  $T$  herrührt.

Im Allgemeinen, d.h. bei höheren Temperaturen und deutlichen Temperaturunterschieden  $T_1 - T_2$ , wird die nach Gl. 2.42 berechnete integrierte Transmissionswahrscheinlichkeit  $\Gamma_1$  in Gl. 2.37 eingesetzt, um die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche im Rahmen des DMM zu bestimmen.

Ein Vergleich der Ergebnisse von AMM und DMM zeigt, dass die beiden Modelle im Fall typischer Festkörpergrenzflächen nur leicht unterschiedliche Ergebnisse für die TBC liefern ( $\pm 30$  %). Weichen die elastischen Eigenschaften der beiden Materialien jedoch sehr stark voneinander ab oder sind sie fast gleich, unterscheiden sich die von AMM und DMM für die TBC vorhergesagten Werte um bis zu 100 % [179].

Da das DMM besonders bei hohen Temperaturen eingesetzt wird, bei denen die Beschreibung der Zustandsdichte in der Debye-Näherung bereits eine erhebliche Abweichungen von der Realität aufweisen kann, besteht eine häufig verwendete Verbesserung des DMM in der Verwendung der „wahren“, d.h. experimentell oder durch Simulationen bestimmten, Phononen-Zustandsdichte [163]. Mit dieser und weiteren Modifikationen wird versucht, eine bessere Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment zu erzielen und die Ursache der Abweichungen zu bestimmen (z.B. [151, 176]). Ein solcher Verbesserungsversuch wird in dieser Arbeit nicht unternommen.

## 2.6. Elektronenbeugung

### 2.6.1. LEED und RHEED

Zwei der ältesten und bewährtesten Methoden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur beruhen auf der Streuung von Elektronen an der Festkörperoberfläche: die Beugung niederenergetischer Elektronen bei nahezu senkrechtem Einfall auf die Probe (*Low-Energy Electron Diffraction*, LEED) und die Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED). Während LEED vorwiegend zur Analyse von Oberflächenstrukturen eingesetzt wird, findet die RHEED-Methode dank ihres geringen Platzbedarfes vor der Probe häufig Einsatz in der Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE). Dabei wird vor allem die Variation der Reflexintensitäten beim Lagenwachstum ausgenutzt, um die Schichtdicke und -qualität während des Wachstums zu verfolgen.

Die *de Broglie*-Wellenlänge der verwendeten Elektronen ergibt sich aus

$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.4}{E[\text{eV}]}} \quad (2.44)$$

Elektronen mit LEED-typischen Energien im Bereich 10-500 eV haben Wellenlängen in der Größenordnung der Atomabstände ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ), was die Beobachtung von Beugungsmustern ermöglicht. Aus diesen können dann Rückschlüsse auf die Anordnung der Oberflächenatome gezogen werden.

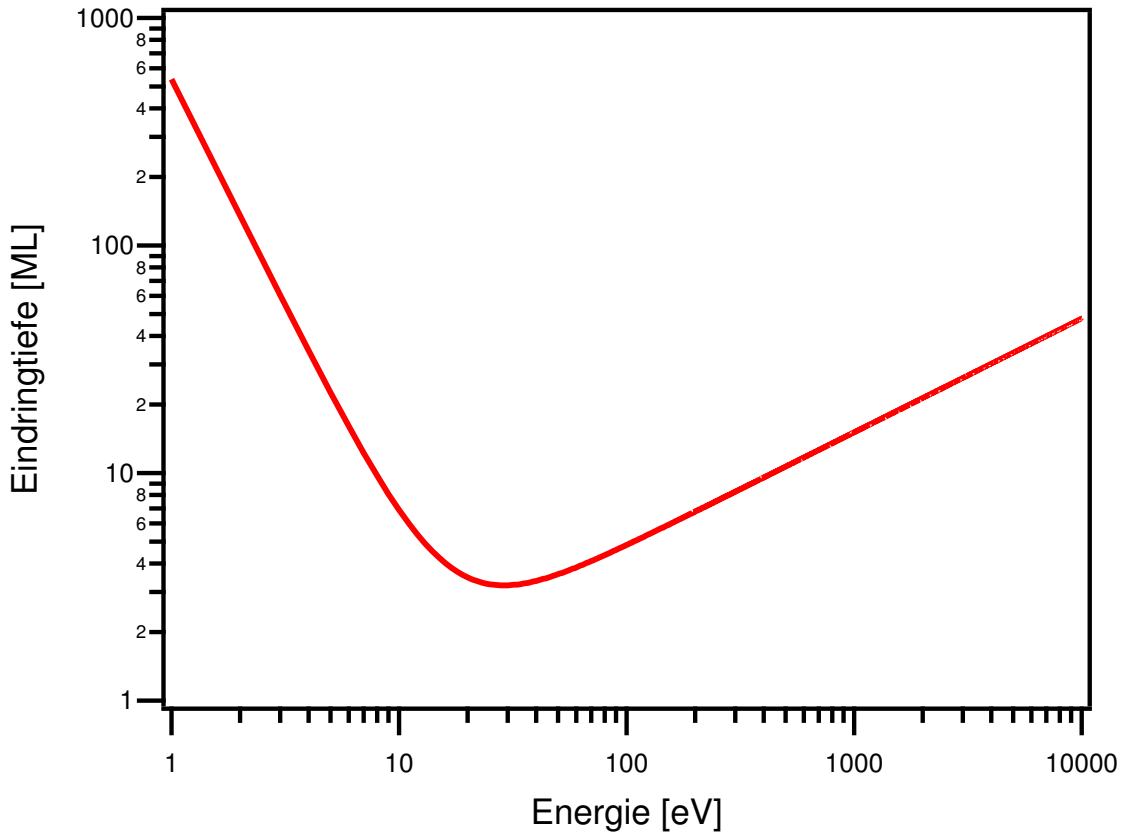
Beschränkt man sich auf die Betrachtung elastisch gestreuter Elektronen, wird die Eindringtiefe senkrecht zur Oberfläche durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_m$  zwischen zwei inelastischen Streuprozessen und den Einfallswinkel auf die Oberfläche bestimmt. Aus einer Zusammenstellung der mittleren freien Weglängen in verschiedenen Materialien konnten *Seah* und *Dench* eine universelle Abhängigkeit von der Elektronenenergie ermitteln [123]:

$$\lambda_m[\text{ML}] = \frac{538}{E^2} + 0.41\sqrt{aE} \quad (2.45)$$

$E$  gibt dabei die Anregungsenergie über das Fermi-niveau in eV an,  $a$  ist der Lagenabstand in nm. Als Ergebnis erhält man die mittlere freie Weglänge in Einheiten des Lagenabstandes  $a$ . Die aus Gl. 2.45 folgende mittlere freie Weglänge ist in Abb. 2.9 für eine Si(001)-Oberfläche dargestellt ( $a_{\text{Si}(001)} = \frac{1}{4} \times 5.43 \text{ \AA} = 1.36 \text{ \AA}$ ). Man erzielt die maximale Oberflächenempfindlichkeit im Bereich 20-70 eV mit einer Eindringtiefe von etwa 4 ML bzw. 5  $\text{\AA}$ .

Aufgrund der starken Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronen mit dem Kristallgitter kommt es zu einer Vielfachstreuung der Elektronen, die nur mit Hilfe von rechenaufwendigen Verfahren modelliert werden kann (z.B. Lösung der Schrödinger-Gleichung unter Ausnutzung der Symmetrie parallel zur Oberfläche). Dadurch wird die quantitative Auswertung der Reflexintensitäten erheblich erschwert, sie können nur durch Berücksichtigung der Vielfachstreuung in der *dynamischen Beugungstheorie* korrekt wiedergegeben werden [118]. Die Behandlung der Elektronenbeugung unter der Annahme der Einfachstreuung wird als *kinematische Beugungstheorie* bezeichnet. Sie kann trotz der starken Vereinfachung Informationen über die Oberflächenmorphologie liefern, wenn man sich auf





**Abb. 2.9.:** Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Si nach der von *Seah* und *Dench* gefundenen „universellen Näherung“ [123]. Die höchste Oberflächenempfindlichkeit wird in einem LEED-Experiment im Bereich 20-70 eV erreicht.

die unmittelbare Umgebung der Beugungsreflexe konzentriert, wobei sich der Streuvektor  $\vec{K}$  nur wenig ändert. Dies stellt die Voraussetzung für die Bestimmung der Oberflächenmorphologie aus den Profilen der Beugungsreflexe dar ( $\rightarrow$  SPA-LEED, [83]).

Die Analyse der Beugungsbilder wird neben der Vielfachstreuung durch die Überlagerung von elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen erschwert. Bei der inelastischen Streuung der Elektronen im Festkörper kommt es zur Anregung bzw. Absorption von Plasmonen (typische Anregungsenergie 5-30 eV), Sekundärelektronen (meV bis einige eV) und Phononen (einige 10 meV) [18]. Insbesondere bei RHEED treten intensive Strukturen im Beugungsbild auf, die auf inelastisch gestreute Elektronen zurückzuführen sind.<sup>12</sup>

Die Bestimmung der Oberflächenstruktur zerfällt bei der Elektronenbeugung in zwei Teile:

1. Aus dem Abstand und der Symmetrie der Beugungsreflexe können Rückschlüsse auf die Symmetrie und die Größe der Einheitszelle im Realraum gezogen werden.

<sup>12</sup>Diese Effekte werden in Kap. 2.6.2 eingehend beschrieben.

2. Die genaue Position der Basisatome innerhalb der Einheitszelle wird durch eine Modellierung der experimentell bestimmten „I-V-Kurven“, d.h. der Messung der integralen Reflexintensitäten als Funktion der Elektronenenergie, bestimmt. Dazu wird auf der Basis eines vermuteten Strukturmodells und unter Einbeziehung von Vielfachstreuungseffekten eine I-V-Kurve berechnet und mit der experimentell bestimmten verglichen. Durch Variation der Atompositionen wird dann eine optimale Übereinstimmung der I-V-Kurven gesucht. In der Regel können die Atompositionen mit Hilfe dieser Verfahren auf einige Hundertstel eines Å genau bestimmt werden.<sup>13</sup>

### Die Ewald-Konstruktion

Aus den Gittervektoren  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$  im Realraum können die Gittervektoren  $\{\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*\}$  im reziproken Raum mit Hilfe folgender Vorschrift berechnet werden [74]:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.46)$$

Verwendet man die Größe der Elementarzelle im Realraum

$$\Omega_r = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|, \quad (2.47)$$

kann man die reziproken Gittervektoren mittels

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{\Omega_r} \begin{pmatrix} a_{22} \\ -a_{21} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{\Omega_r} \begin{pmatrix} -a_{12} \\ a_{11} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

bestimmen.

Liegt zudem eine Rekonstruktion der Oberflächen- oder Adsorbatatome vor, können die zu der Einheitszelle der Überstruktur gehörenden Gittervektoren  $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$  durch die Gittervektoren der volumenterminierten Oberfläche  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$  ausgedrückt werden:

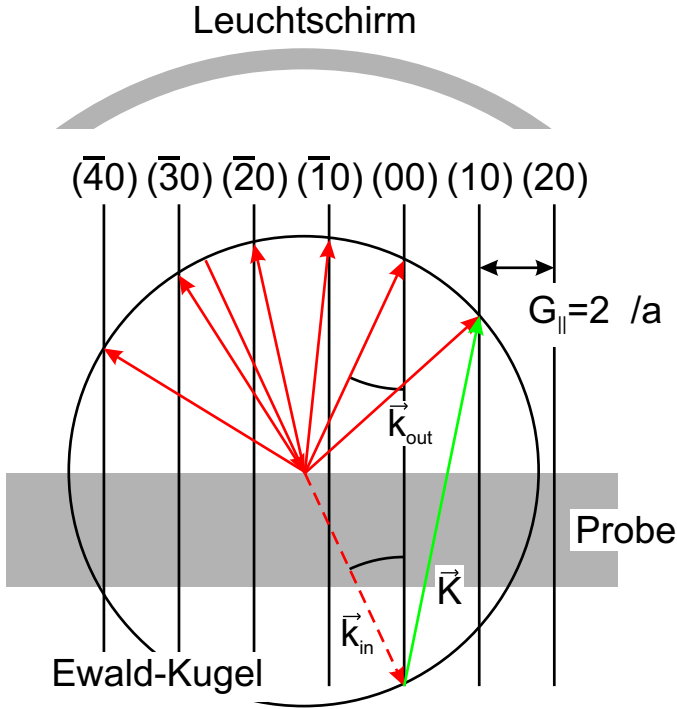
$$\vec{b}_1 = \alpha_{11}\vec{a}_1 + \alpha_{12}\vec{a}_2 \quad (2.49)$$

$$\vec{b}_2 = \alpha_{21}\vec{a}_1 + \alpha_{22}\vec{a}_2 \quad (2.50)$$

In Fällen, in denen die beiden Vektoren  $\vec{b}_{1,2}$  um denselben Winkel gegenüber den primitiven Translationsvektoren  $\vec{a}_{1,2}$  gedreht sind, kann allerdings auch anstelle der Koeffizientenmatrix  $M = (\alpha_{ij})$  die einfachere *Wood-Notation* benutzt werden: die Bezeichnung Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Sb bedeutet, dass die Gittervektoren der Sb-Überstruktur auf der Si(111)-Oberfläche die Längen  $|\vec{b}_1| = \sqrt{3}|\vec{a}_1|$  und  $|\vec{b}_2| = \sqrt{3}|\vec{a}_2|$  haben, und dass die Vektoren  $\vec{b}_{1,2}$  um jeweils 30° gegenüber den Vektoren  $\vec{a}_{1,2}$  rotiert sind.

Nach der Bestimmung der reziproken Gittervektoren können die aus der Röntgenbeugung bekannten Laue-Bedingungen ausgewertet werden. In der Richtung senkrecht zur Oberfläche führt die begrenzte Eindringtiefe der Elektronen zur Aufweichung der dritten Laue-Bedingung. Anstelle von scharfen 3D-Bragg-Reflexen erhält man *Gitterstangen* senkrecht zur Oberfläche, deren Lage parallel zur Oberfläche aus den reziproken Gittervektoren  $\vec{a}_{1,2}^*$  folgt. Sie weisen aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen

<sup>13</sup>D. P. Woodruff, Preisträgervortrag, *International Conference on the Structure of Surfaces*, München 2005.



**Abb. 2.10.:** Streugeometrie im LEED-Experiment in Seitenansicht. Die Größe der Ewaldkugel und der Abstand der Gitterstangen sind maßstabsgetreu für 100 eV-Elektronen, die unter einem Winkel von  $25^\circ$  auf eine Si(001)-Oberfläche auftreffen. (Probe und Leuchtschirm sind nur zur Illustration eingezeichnet.)

nur eine leichte Modulation senkrecht zur Oberfläche auf, die die Bragg-Bedingung in dieser Richtung widerspiegelt. Ist auch diese Bragg-Bedingung erfüllt, erhält man in der Regel besonders scharfe, intensive Beugungsreflexe [83, 118]. Mit Hilfe der aus der Röntgenbeugung bekannten *Ewald-Konstruktion* (vgl. Abb. 2.10) kann die Position der Beugungsreflexe bestimmt werden:

- Aus der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen kann der Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{in}}$  der Elektronen berechnet werden. Er hat den Betrag

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (2.51)$$

Seine Richtung ist durch die Richtung des Elektronenstrahls gegeben. Bei sehr hohen Elektronenenergien müssen relativistische Korrekturen an der Elektronenwellenlänge in Betracht gezogen werden. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen erhält man dann für den Wellenvektor [18]

$$k_{0,\text{corr}} = k_0 \sqrt{1 + \frac{E}{2m_0 c^2}} \quad (2.52)$$

$m_0$  steht dabei für die Ruhemasse des Elektrons. Für Elektronenenergien unterhalb von 20 keV sind die resultierenden Korrekturen kleiner als 1 %, sie werden daher in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

Darüber hinaus muss der Einfluss des Kristallpotentials berücksichtigt werden. Beim Eindringen in den Festkörper gewinnen die Elektronen Energie durch das attraktive Potential der Ionenrümpfe. Dessen Mittelwert wird als *inneren Potentials*  $\Phi$  bezeichnet. Beim Eindringen in den Festkörper bleibt der Impuls  $\vec{k}_{\text{in},\parallel}$  der Elektronen parallel zur Oberfläche erhalten. Senkrecht zur Oberfläche gewinnen die Elektronen durch das innere Potential einen zusätzlichen Beitrag, so dass sich die Senkrechtkomponente  $\vec{k}_{\text{cryst},\perp}$  aus

$$k_{\text{cryst},\perp} = \sqrt{k_{\text{in},\perp}^2 + \frac{2me}{\hbar^2}\Phi} \quad (2.53)$$

ergibt. Durch die Modifikation des Wellenvektors im Kristallinneren ändert sich auch die Lage der Bragg-Bedingungen senkrecht zur Oberfläche [138].

- Der Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{in}}$  der eingestrahnten Elektronen wird unter dem Einfallswinkel  $\alpha$  zur Probenoberfläche eingezeichnet. Der Endpunkt des reflektierten Wellenvektors kennzeichnet die Position der (00)-Gitterstange, die senkrecht auf der Probenoberfläche steht.
- Aus den bekannten reziproken Gittervektoren  $\{\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*\}$  der Oberfläche werden die Positionen der Gitterstangen relativ zur (00)-Stange berechnet. Die Periodizität parallel zur Oberfläche erlaubt nur Streuvektoren  $\vec{K}$  mit

$$(\text{Impulserhaltung}) \quad \vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\text{out},\parallel} - \vec{k}_{\text{in},\parallel} = \vec{G}_{\parallel} \quad (2.54)$$

$\vec{G}_{\parallel} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^*$  steht dabei für einen reziproken Gittervektor. Die Benennung der Beugungsreflexe erfolgt entsprechend den *Miller-Indizes*  $(h, k)$ . Bei Überstrukturen mit Einheitszellen, die größer als die Einheitszelle der reinen bzw. unrekonstruierten Oberfläche sind, werden gebrochenzahlige Indizes zur Benennung der Reflexe verwendet, z.B.  $(\frac{1}{2}, 1)$  für einen Reflex der  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion auf der Si(001)( $2 \times 1$ )-Oberfläche.

- Betrachtet man nur elastisch gestreute Elektronen, bleibt die kinetische Energie der Elektronen im Vakuum und damit die Länge des Wellenvektors unverändert:

$$(\text{Energieerhaltung}) \quad |\vec{k}_{\text{out}}| = |\vec{k}_{\text{in}}| = k_0 \quad (2.55)$$

- Impuls- und Energieerhaltung werden gleichzeitig erfüllt, wenn man die Schnittpunkte der Gitterstangen mit einer Kugel mit Radius  $k_0$  um den Endpunkt des Vektors  $\vec{k}_{\text{in}}$  betrachtet (*Ewald-Kugel*). Alle Wellenvektoren  $\vec{k}_{\text{out}}$  vom Kreismittelpunkt zu einem solchen Schnittpunkt erfüllen die Forderung nach Impulserhaltung: die Parallelkomponente des Streuvektors  $\vec{K}$  ist identisch mit einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{\parallel}$ . Da alle derart konstruierten Vektoren  $\vec{k}_{\text{out}}$  die Länge  $k_0$  haben, ist auch die Energieerhaltung sichergestellt.

Die Ewald-Konstruktion des Beugungsbildes ist für 100 eV-Elektronen, die unter einem Einfallswinkel von  $25^\circ$  auf eine Si(001)-Oberfläche treffen, in Abb. 2.10 durchgeführt.<sup>14</sup>

Bei RHEED verwendet man schnelle Elektronen als Sonden. Diese müssen unter einem flachen Winkel  $\theta$  auf die Oberfläche auftreffen, damit ihre Eindringtiefe senkrecht zur Oberfläche trotz der großen mittleren freien Weglänge von einigen nm (vgl. Abb. 2.9) auf wenige Monolagen beschränkt bleibt. Typische Elektronenenergien liegen bei etwa 10...100 keV unter Einfallswinkeln von  $3...5^\circ$  [118]. Aufgrund der hohen Elektronenenergie ist der Radius der Ewald-Kugel erheblich größer als im LEED, ansonsten folgt die Ewald-Konstruktion demselben Schema (vgl. Abb. 2.11). Die Beugungsreflexe liegen im RHEED wegen der kleinen Winkel zwischen Gitterstangen und Ewald-Kugel auf konzentrischen Kreisen, den *Laue-Kreisen* ( $L_{0,1,2}$  in Abb. 2.11), mit dem gemeinsamen Mittelpunkt in der Projektion der Komponente von  $\vec{k}_{\text{in}}$  parallel zur Oberfläche auf den Leuchtschirm (Punkt „H“ in Abb. 2.11). Ein ggf. an der Probe vorbeigehender Teil des Elektronenstrahls (der „direkte Strahl“ D in Abb. 2.11) markiert die Lage des (000)-Reflexes auf dem Leuchtschirm. Er kann zur präzisen Bestimmung des Einfallswinkels aus dem Abstand Probe-Leuchtschirm ( $L$ ) und dem Abstand  $\overline{L_0D}$  von direktem Strahl und Spiegelreflex benutzt werden [138]:

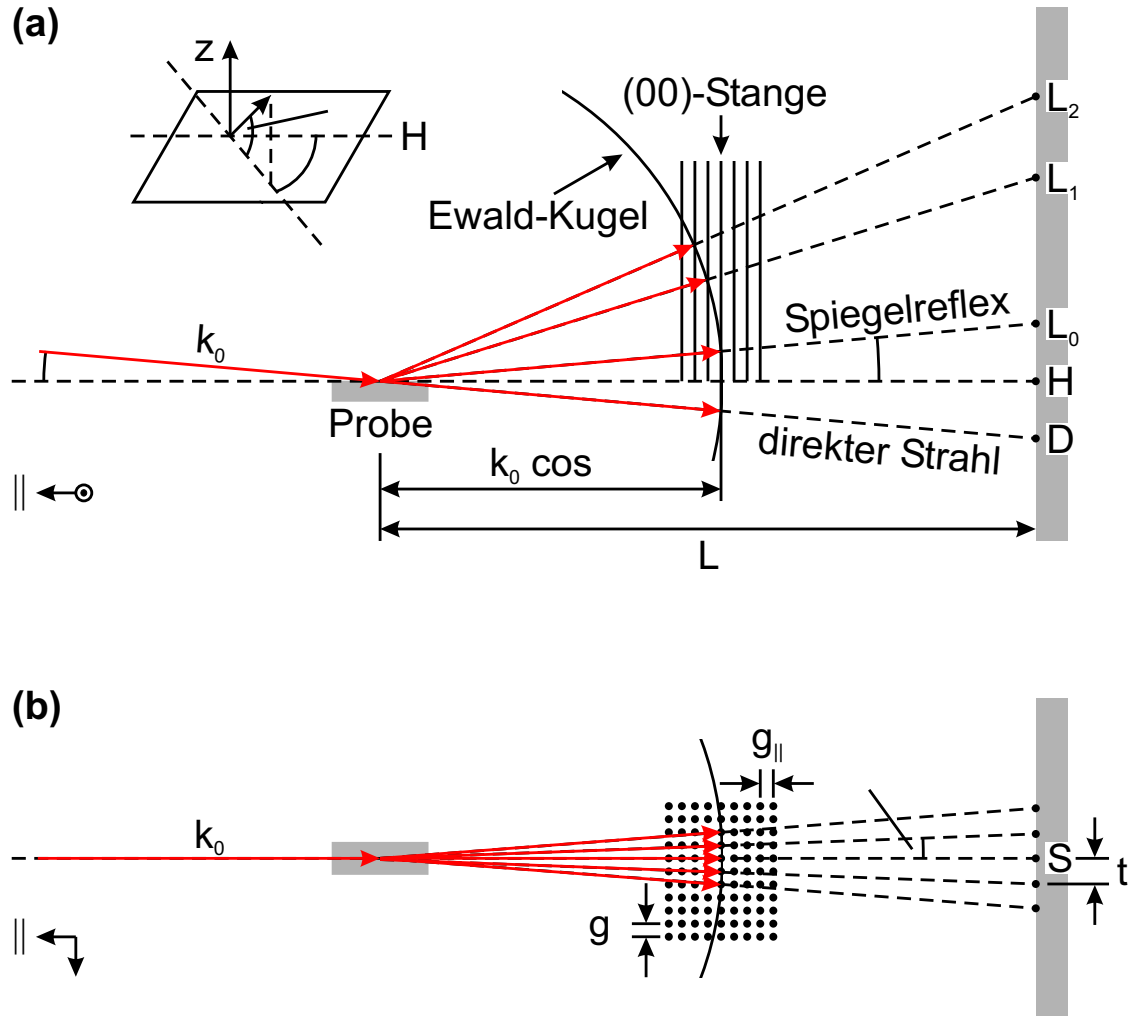
$$\theta = \arctan \frac{\overline{L_0D}}{2L} \quad (2.56)$$

Da die Elektronen die Probe nicht durchdringen können, kommt es zur Bildung einer Schattenkante: im Halbraum unterhalb der Probe in Abb. 2.11 findet man keine Streuintensität.

Der flache Einfallswinkel der Elektronen auf die Oberfläche hat wesentliche Unterschiede zwischen LEED und RHEED zur Folge: kleine Variationen des Streuvektors parallel zur Oberfläche führen im RHEED zu großen Änderungen der Senkrechtkomponente und damit zu erheblichen Änderungen des Formfaktors. Die damit verbundenen Probleme bei der Anwendung der kinematischen Beugungstheorie sind ein wesentlicher Nachteil der RHEED-Methode gegenüber LEED. Dem steht als wichtiger Vorzug des RHEED das hohe Auflösungsvermögen in Strahlrichtung gegenüber, das durch den flachen Winkel  $\theta$  zwischen (00)-Gitterstange und Ewaldkugel bewirkt wird. In Strahlrichtung ist das Auflösungsvermögen um den Faktor  $1/\sin \theta$  erhöht [83].

In Abb. 2.12 sind die Auswirkungen einiger typischer Defektstrukturen auf das Beugungsmuster im RHEED dargestellt. Eine Verbreiterung der Gitterstangen durch Abweichungen von der Translationssymmetrie des Kristalls (Defekte, thermische Schwingungen) führen anstelle von scharfen Beugungsreflexen häufig zur Bildung von Streifen senkrecht zur Schattenkante. Wegen des kleinen Winkels, unter dem die Ewald-Kugel die Gitterstangen schneidet, ist dieser Effekt in der Nähe der Schattenkante besonders ausgeprägt. Bei einer extrem glatten Oberfläche, einer Elektronenkanone mit sehr gut kollimiertem Elektronenstrahl und der Verwendung eines Energieanalysators zur Filterung inelastisch gestreuter Elektronen kann man allerdings auch runde Beugungsreflexe beobachten, wenn man Elektronenenergie und Einfallswinkel so wählt, dass die Bragg-Bedingung senkrecht

<sup>14</sup>Es sind nur die Gitterstangen der Normalreflexe gezeigt, c(4x2)- und (2x1)-Rekonstruktion sind nicht berücksichtigt.

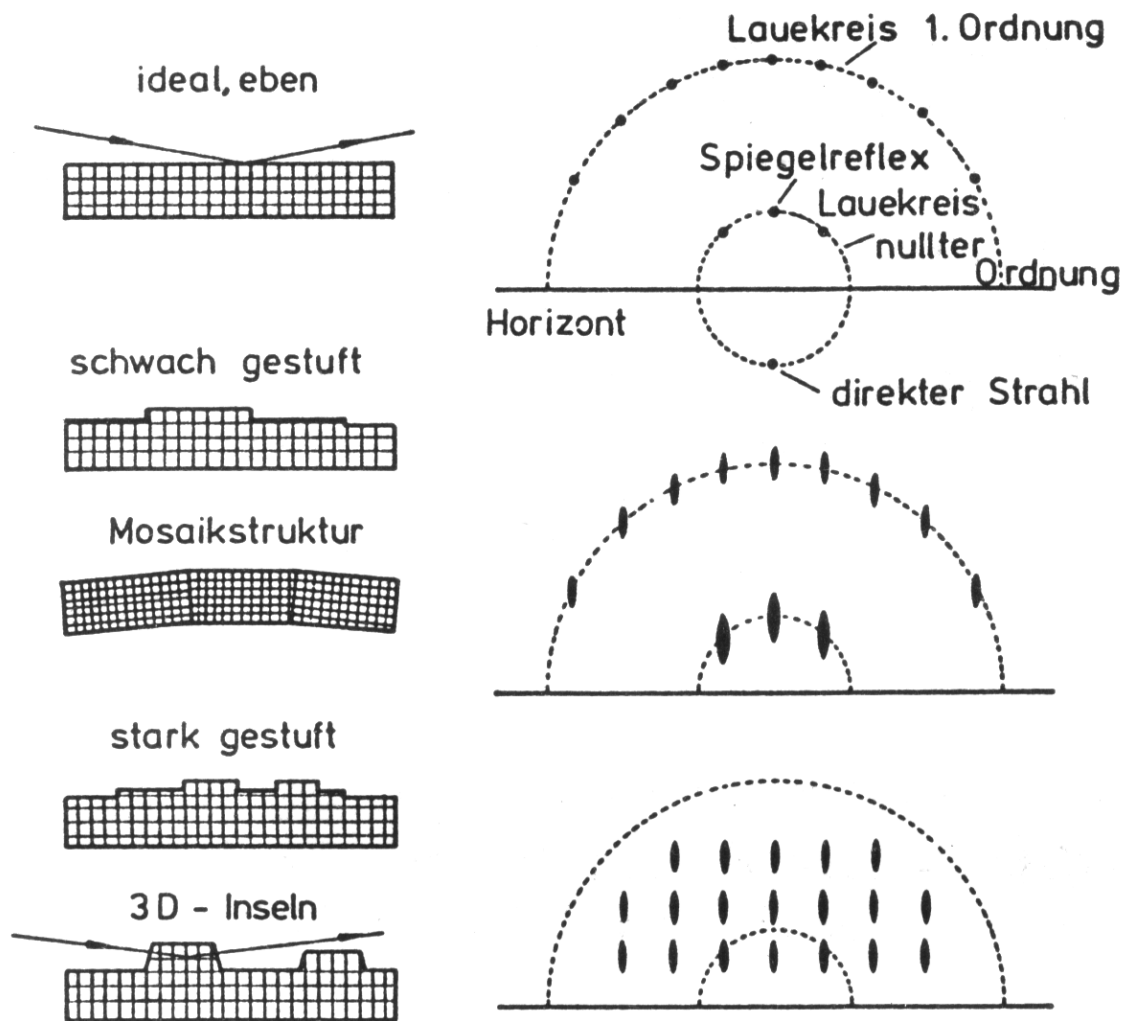


**Abb. 2.11.:** Streugeometrie im RHEED-Experiment (a) in Seitenansicht und (b) bei Aufsicht auf die Probenoberfläche (nach [18]). Die Größe der Ewaldkugel und der Abstand der Gitterstangen sind maßstabsgetreu für 7 keV-Elektronen, die entlang einer  $[110]$ -Richtung auf die  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche auftreffen. (Probe und Leuchtschirm sind nur zur Illustration eingezeichnet.)

zur Oberfläche erfüllt ist [118, 138]. Das Vorhandensein kleiner Inseln auf der Oberfläche kann aufgrund der großen mittleren freien Weglänge der Elektronen zu Durchstrahlungseffekten führen. In der Folge beobachtet man scharfe Beugungsreflexe bei den 3D-Bragg-Bedingungen; die Intensität der Beugungsreflexe ist allerdings stark abgeschwächt [74].

### Inelastische Streuung und Kohärenzlänge

Sowohl bei LEED, als auch bei RHEED werden nur etwa 0.1-10 % der eingestrahnten Elektronen elastisch gestreut, der Rest wird durch Anregung von Plasmonen, Phononen und Sekundärelektronen (Elektron-Loch-Paaren, Auger-Elektronen) inelastisch gestreut [149, 139, 18]. Zwei Beiträge dominieren dabei die inelastische Streuung: die Elektronen-



**Abb. 2.12.:** Auswirkungen von Defektstrukturen auf das Beugungsbild in RHEED-Geometrie nach *Henzler und Göpel* [74].

Plasmon- und die Elektron-Phonon-Streuung. Während bei der Wechselwirkung mit Plasmonen Energietransfers im Bereich 5-30 eV stattfinden, liegen typische Phononenenergien im Bereich von einigen 10 meV. Die geringen Energieverluste durch Phononenanregung sind mit den üblichen Gegenfeldanalysatoren nicht vom elastischen Peak zu trennen, man spricht daher in diesem Fall von *quasi-elastischer* Streuung. Die durch Plasmonen und Sekundärelektronen bewirkten Energieverluste hingegen können deutlich identifiziert und mit einem Energieanalysator von den (quasi-)elastisch gestreuten Elektronen getrennt werden.

Bei LEED-Experimenten ist der Einsatz von Gegenfeldanalysatoren zur Unterdrückung inelastisch gestreuter Elektronen üblich, bei RHEED hingegen sind Energieanalysatoren ungebräuchlich. RHEED-Experimente mit Gegenfeldanalysator haben allerdings zu einer deutlich erhöhten Aussagekraft der Beugungsbilder geführt. So konnten *Horio et al.* zum ersten Mal die  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche im RHEED beobach-

ten, die ohne Einsatz des Energieanalysators nicht vom diffusen Untergrund zu trennen war [82]. Darüber hinaus ist jeder Energieübertrag an elementare Anregungen mit einem Impulsübertrag verbunden. Verzichtet man auf das Herausfiltern inelastisch gestreuter Elektronen, muss bei der Auswertung der Reflexprofile der durch inelastische Streuung erzeugte diffuse Untergrund berücksichtigt werden [138].

Das Auflösungsvermögen des Beugungsexperimentes wird durch Abweichungen von der Idealisierung der Fraunhofer-Näherung, d.h. durch die Energieverteilung der Elektronen und die Strahldivergenz, begrenzt. Es kann durch Einführung der *Kohärenzlänge*  $\Delta r_c$ , d.h. der Größe des Bereiches innerhalb dessen Elektronen kohärent interferieren, quantifiziert werden.<sup>15</sup> Dazu werden die Auswirkungen der Energieverteilung mit Breite  $\Delta E$  und der Strahldivergenz  $2\beta$  auf die Unbestimmtheit des eingestrahnten Wellenvektors  $\vec{k}_{in}$  bestimmt. Nach Lüth [118] erhält man die Kohärenzlänge aus

$$\Delta r_c = \begin{cases} \frac{\lambda}{2\beta\sqrt{1+(\frac{\Delta E}{2E})^2}} & \text{für LEED} \\ \frac{\lambda}{\sqrt{(2\beta)^2+(\frac{\Delta E}{2E})^2}} & \text{für RHEED} \end{cases} \quad (2.57)$$

Mit typischen Werten für konventionelle LEED- und RHEED-Kanonen (LEED:  $2\beta \approx 10^{-2}$  rad,  $\Delta E = 0.5$  eV bei  $E = 100$  eV, RHEED:  $2\beta \approx 10^{-4}$  rad,  $\Delta E = 0.5$  eV bei  $E = 10$  keV – aus [118]) findet man Kohärenzlängen von 120 Å beim LEED und 1200 Å beim RHEED. Die etwa zehnmal höhere Kohärenzlänge in der Strahlebene wird beim RHEED im Wesentlichen aufgrund der hohen Elektronenenergie und der damit verbundenen geringeren Winkeldispersion  $2\beta$  erreicht. Periodische Strukturen, die größer als die Kohärenzlänge sind, können nicht mehr aufgelöst werden. Domänengrößen, die kleiner als die Kohärenzlänge sind, führen dagegen zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Beugungsreflexe. Dies wird im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie zur Analyse der Oberflächenmorphologie ausgenutzt [83]. Da der vom Elektronenstrahl beleuchtete Bereich auf der Probenoberfläche um ein Vielfaches größer ist als die Kohärenzlänge der Elektronen, stellt das Beugungsbild eine inkohärente Überlagerung von vielen Teilbildern kohärenter Bereiche dar.

## 2.6.2. Auswirkungen der inelastischen Streuung auf das Reflexprofil

Im folgenden Abschnitt werden die Beiträge zur diffusen Intensitätsverteilung der Beugungsreflexe aufgrund von Elektron-Plasmon- und Elektron-Phonon-Streuung diskutiert.

<sup>15</sup>Anstelle der Kohärenzlänge ist eigentlich der Begriff der *Transferweite* angebracht [34]. Der Begriff „Kohärenzlänge“ suggeriert fälschlicherweise, dass die Wellenfunktionen unterschiedlicher Elektronen miteinander interferieren. Tatsächlich führt aber die Streuung jedes einzelnen Elektrons zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die Struktur der Oberfläche widerspiegelt. Das gemessene Beugungsbild entsteht durch eine *inkohärente* Überlagerung dieser Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die aufgrund der unterschiedlichen Energien und Ausbreitungsrichtungen der Elektronen jedoch leicht voneinander abweichen. Die resultierende endliche Breite der Beugungsreflexe wird in Anlehnung an die Optik häufig als Zeichen einer endlichen Kohärenzlänge dargestellt. Informationen über Oberflächenstrukturen mit einer Ausdehnung, die größer ist als die Transferweite, sind zwar prinzipiell im Beugungsbild enthalten, können aber aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Beugungsmuster nicht aufgelöst werden. Im Text wird jedoch die Darstellung aus [118] verwendet.



### Elektron-Plasmon-Streuung

Das in Kap. 2.6.1 erwähnte Experiment von *Horio et al.* demonstrierte den starken Einfluss der Elektron-Plasmon-Streuung auf die Beugungsbilder im RHEED [82]. Bei Verringerung des Glanzwinkels  $\theta$  steigt mit zunehmender Wechselwirkungsdauer der Elektronen mit der Oberfläche die Wahrscheinlichkeit für die Mehrfachanregung von Plasmonen, der Anteil der elastisch gestreuten Elektronen nimmt ab. Beugungsreflexe bei kleinen Ausfallswinkeln weisen daher einen höheren Anteil inelastisch gestreuter Elektronen auf. Durch Verwendung eines Gegenfeldanalysators in einem hochauflösenden SPA-RHEED-Experiment konnten *Müller et al.* darüber hinaus sogar die Winkelverteilung des diffusen Untergrundes auflösen [138, 139]. Die gemessenen Reflexprofile konnten für Elektronenenergien im Bereich 4-10 keV durch Anwendung der Dipolstreutheorie sehr gut reproduziert werden. Die diffuse Verbreiterung der Beugungsreflexe einer Si(111)-Oberfläche wurde durch Plasmonen- und Elektron-Loch-Paar-Anregungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Schattenkante erzeugt. Die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen wird in der Dipolstreutheorie beschrieben durch [87, 139]

$$\frac{dS}{d\Omega} \propto \frac{1}{\sin \alpha} \frac{\sqrt{(\Delta E/2E \cos \alpha - \vartheta \sin \alpha \cos \varphi)^2 + \vartheta^2 \sin^2 \varphi}}{[\vartheta^2 + (\Delta E/2E)^2]^2} \quad (2.58)$$

Dabei bezeichnet  $\alpha$  den polaren Glanzwinkel der *elastisch* gestreuten Elektronen (analog zu  $\theta$  in Abb. 2.11),  $\vartheta$  die Abweichung vom polaren Glanzwinkel und  $\varphi$  den Azimuth der inelastisch gestreuten Elektronen. Betrachtet man die Richtungen parallel und senkrecht zur Schattenkante ( $\varphi = \pi/2$  und  $\varphi = 0$ ) erhält man eine diffuse Reflexverbreiterung mit Lorentz-Profilen, deren Exponenten 2 senkrecht und 3/2 parallel zur Schattenkante sind. Die Halbwertsbreite der inelastisch gestreuten Beiträge ist daher parallel zur Schattenkante um ca. 20 % höher als senkrecht dazu. Für einen bekannten Verlustmechanismus mit Anregungsenergie  $\Delta E$  besteht der einzige Fitparameter in der Gesamtintensität der diffusen Verbreiterung, die Halbwertsbreite ist durch  $\Delta E/E$  bestimmt.

Die Anregungsenergien der Plasmonenzustände hängen im einfachsten Modell, dem *Drude-Modell*, nur von der Bandstruktur und Elektronendichte ab. Dabei kann die Plasmonenfrequenz durch die Ladungsträgerdichte  $n$  und die effektive Elektronenmasse  $m_e^*$ , die die Bandkrümmung des Leitungsbandes widerspiegelt, ausgedrückt werden [118]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e^*}} \quad (2.59)$$

Typische Plasmonenenergien in Bi und Si sind in Tab. 2.3 angegeben.

	Bi [eV]	Si [eV]
Oberflächenplasmon	10	11.3
Volumenplasmon	14	16.7

**Tab. 2.3.:** Energien der Oberflächen- und Volumenplasmonen in Bi und Si nach [139, 82, 193].

### Ursprung und Aussagekraft der Kikuchi-Linien

In RHEED-Beugungsbildern, die ohne Einsatz eines Energiefilters aufgenommen werden, beobachtet man häufig intensive Linien, die sich über das gesamte Beugungsbild erstrecken. Diese *Kikuchi-Linien* verschwanden in den energiegefilterten RHEED-Bildern von *Horio et al.* beim Ausblenden von Elektronen, die einen Energieverlust von mehr als 10 eV erlitten hatten [82]. Daraus wurde geschlossen, dass die Kikuchi-Linien auf Elektronen zurückzuführen sind, die unter Anregung von Oberflächenplasmonen gestreut wurden.

Die Entstehung der Kikuchi-Linien läßt sich in einem Zwei-Stufen-Modell erklären [120, 18]:

1. Die eingestrahnten, monoenergetischen Elektronen erleiden einen inelastischen Streuprozess, bei dem sie ihre ursprüngliche Richtungsinformation verlieren. Ist der Energieverlust im Vergleich zur Gesamtenergie gering, stellen die Elektronen nach dem Stoß eine isotrope Punktquelle im Inneren des Kristalls mit nahezu derselben Energie wie die eingestrahnten Elektronen dar.<sup>16</sup>
2. Die Lage der Kikuchi-Linien folgt aus einer der Ewald-Konstruktion verwandten Methode (*sphere of reflections*, [120]). Dabei wird angenommen, dass der Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{in}}$  über alle Raumrichtungen isotrop verteilt ist. Beugungsintensität findet man immer dann, wenn der gestreute Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{out}}$  die Impulserhaltung  $\vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_{\text{in}} = \vec{G}_{\parallel}$  erfüllt. Es kann gezeigt werden, dass dies gleichbedeutend mit der Tatsache ist, dass der Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{out}}$  auf dem Rand einer Brillouin-Zone endet, wenn man ihn Mittelpunkt der Brillouin-Zone ausgehend zeichnet. Die Kikuchi-Linien im Beugungsbild entsprechen dann der Projektion dieser Wellenvektoren auf den Leuchtschirm. Die Indizierung der Kikuchi-Linien erfolgt nach dem reziproken Gittervektor, durch den sie erzeugt wurden.

Da die Streuung der Elektronen im Inneren des Kristalls erfolgt, muss der Einfluss des inneren Potentials  $\Phi$  berücksichtigt werden (s. auch Kap. 2.6.1). Der Wellenvektor der eingestrahnten Elektronen hat im Festkörper nach Gl. 2.53 einen größeren Wert als im Vakuum. Beim Übergang vom Kristall zurück ins Vakuum werden die Elektronen erneut gebrochen, was besonders bei kleinen Austrittswinkeln zu Verzerrungen der Kikuchi-Linien führt [18]. Bei bekannter Kristallstruktur können durch Anpassen des berechneten Musters an die gemessene Anordnung der Kikuchi-Linien das innere Potential  $\Phi$  und die Orientierung des Kristalls bestimmt werden.

### Elektron-Phonon-Streuung

Der zweite wichtige Beitrag zur inelastischen Streuung besteht in der Anregung und Absorption von Phononen durch die eingestrahnten Elektronen, d.h. in der Wechselwirkung mit den thermischen Schwingungen des Kristallgitters.

---

<sup>16</sup>Tatsächlich ist die Winkelverteilung der Elektronen nicht wirklich isotrop, da bei hochenergetischen Elektronen die Vorwärtsstreuung dominiert. Da in RHEED aber auch nur die in Vorwärtsrichtung gestreuten Elektronen auf dem Leuchtschirm detektiert werden, ist die Annahme der Isotropie gerechtfertigt.

In der kinematischen Streutheorie können die Auswirkungen der thermischen Schwingungen im Rahmen der Debye-Näherung explizit angegeben werden. Die Position des  $i$ -ten Atoms ergibt sich aus der Ruhelage  $\vec{r}_{i,0}$  und der thermischen Auslenkung  $\vec{u}_i(t)$ :  $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_{i,0} + \vec{u}_i(t)$ . Damit erhält man für die Streuintensität den Ausdruck

$$I(\vec{K}, t) \propto \sum_{ij} \exp \left( i\vec{K} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)) \right) \quad (2.60)$$

$$\propto \sum_{ij} \exp \left( i\vec{K} \cdot (\vec{r}_{i,0} - \vec{r}_{j,0}) \right) \exp \left( i\vec{K} \cdot (\vec{u}_i(t) - \vec{u}_j(t)) \right) \quad (2.61)$$

Da die thermische Bewegung der Atome erheblich schneller abläuft als der Messprozess, muss für die Berechnung der gemessenen Intensität ein thermischer Mittelwert bestimmt werden. Dazu wird zunächst die Exponentialfunktion, die die Schwingungsamplituden  $\vec{u}_{i,j}(t)$  enthält, in eine Taylorreihe entwickelt. Dabei fällt der lineare Term weg, d.h.  $\langle \vec{u}_i(t) \rangle = \langle \vec{u}_j(t) \rangle = 0$ . Die verbleibenden Terme werden mittels  $\langle \vec{u}_i^2 \rangle = \langle \vec{u}_j^2 \rangle = \langle \vec{u}^2 \rangle$  vereinfacht:

$$\langle \exp \left( i\vec{K} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right) \rangle \quad (2.62)$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \langle \left[ \vec{K} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right]^2 \rangle + \dots \quad (2.63)$$

$$\approx \exp \left( -\frac{1}{2} \langle \left[ \vec{K} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right]^2 \rangle \right) \quad (2.64)$$

$$= \underbrace{\exp \left( -\langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle \right)}_{\text{Debye-Waller-Faktor } e^{-2M}} \left[ 1 + \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)(\vec{K} \cdot \vec{u}_j) \rangle + \dots \right] \quad (2.65)$$

Damit ergibt sich für die Streuintensität

$$\langle I(\vec{K}) \rangle \propto \underbrace{e^{-2M} \sum_{ij} \exp \left( i\vec{K} \cdot (\vec{r}_{i,0} - \vec{r}_{j,0}) \right)}_{\text{Gitterfaktor}} \left[ 1 + \underbrace{\langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)(\vec{K} \cdot \vec{u}_j) \rangle + \dots}_{\text{Ein-Phononen-Beitrag}} \right] \quad (2.66)$$

Die thermischen Gitterschwingungen haben zwei Auswirkungen. Zum einen wird die Intensität der Beugungsreflexe gegenüber dem statischen Gitter um den Debye-Waller-Faktor  $e^{-2M}$  vermindert. Darüber hinaus treten in der eckigen Klammer weitere Terme auf, die die Korrelationen der Atomschwingungen widerspiegeln und zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe führen. Man kann die Beiträge zur Streuintensität in drei Kategorien unterteilen: die elastisch gestreuten Elektronen, den Ein-Phononen- und den Multi-Phononen-Anteil. Diese drei Beiträge werden im Folgenden diskutiert.

### Elastische Streuung: der Debye-Waller-Faktor

Die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen wird durch den Debye-Waller-Faktor  $e^{-2M}$  reduziert. Dabei gibt der Exponent  $2M$  die Projektion der thermischen Schwingungen  $\vec{u}$  auf die Richtung des Streuvektors  $\vec{K}$  an:

$$2M = \langle (\vec{K} \cdot \vec{u})^2 \rangle \quad (2.67)$$

Zur Vereinfachung wird häufig angenommen, dass die Auslenkungen  $\vec{u}$  isotrop verteilt sind.<sup>17</sup> In diesem Fall kann das Skalarprodukt durch eine Mittelung über alle Raumrichtungen vereinfacht werden zu [106]

$$2M = \frac{1}{3} |\vec{K}|^2 \langle \vec{u}^2 \rangle \quad (2.68)$$

Die mittlere quadratische Auslenkung  $\langle \vec{u}^2 \rangle$  kann im Rahmen der Debye-Näherung berechnet werden. Dabei wird in der Regel angenommen, dass zwei transversale und eine longitudinale Schwingungsmoden existieren, die in gleichem Maße zur Auslenkung  $\langle \vec{u}^2 \rangle$  beitragen. Das Ergebnis, das man bei Anwendung des Debye-Modells für nur eine einzige Schwingungsmoden erhält, wird daher mit dem Faktor 3 multipliziert.<sup>18</sup> Man erhält – unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung – die mittlere quadratische Auslenkung [85, 63, 191, 42]

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{mk_B\Theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta_D} \varphi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right] \quad (2.69)$$

$$\text{mit } \varphi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{T}{\Theta_D} \int_0^{\Theta_D/T} dy \frac{y}{e^y - 1} \quad (2.70)$$

Dabei gibt  $\Theta_D$  die Debye-Temperatur des Kristalls an,  $m$  steht für die Atommasse und  $T$  für die Proben temperatur. Bei hohen Temperaturen kann der Einfluss der Nullpunktsenergie vernachlässigt werden, und man erhält die Näherung

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{mk_B \Theta_D^2} \quad (2.71)$$

Zur Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur misst man die Intensität der Beugungsreflexe als Funktion der Proben temperatur. Nach Subtraktion des homogenen Untergrundes ergibt sich aus der Zerfallskonstante der exponentiell mit der Temperatur abnehmenden Peakintensität die Debye-Temperatur  $\Theta_D$ .

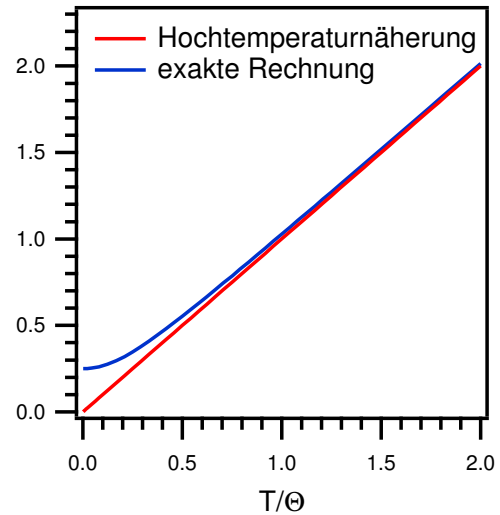
Die Abweichung zwischen der Hochtemperatur-Näherung  $T/\Theta_D$  und dem exakten Ausdruck  $\frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta_D} \varphi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$  beträgt für Temperaturen  $T > \frac{1}{2}\Theta_D$  weniger als 10 %, wie Abb. 2.13 zeigt.

Abweichungen von einer exponentiellen Intensitätsabnahme können häufig auf eine Anharmonizität der potentiellen Energie bei großen Schwingungsamplituden, das Auftreten von Phasenübergängen im betrachteten Temperaturintervall oder die Vernachlässigung der Nullpunktsenergie bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden. Darüber hinaus gestaltet sich die Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur mit Hilfe der Elektronenbeugung wegen der endlichen Eindringtiefe der Elektronen und der starken

<sup>17</sup>Dies gilt insbesondere für die Theorie der Röntgenbeugung, da die Röntgenquanten tief in den Festkörper eindringen, so dass der durch die Oberfläche hervorgerufene Symmetriebruch keine Auswirkungen mehr hat. Im Volumen ist diese Annahme darüber hinaus für kubische Kristalle exakt erfüllt.

<sup>18</sup>Details zu dieser Berechnung sind in [63] und – detaillierter – in [191] zu finden. Obwohl dieser Ansatz ursprünglich aus der Theorie der Röntgenbeugung stammt und man im Falle der oberflächensensitiven Elektronenbeugung Abweichungen aufgrund des Symmetriebruches an der Oberfläche zu erwarten sind, werden Gl. 2.70 und Gl. 2.71 üblicherweise auch zur Auswertung von LEED-Experimenten verwendet, z.B. in [98, 61, 137].

**Abb. 2.13.:** Die Abweichung zwischen der Hochtemperaturnäherung und der exakten Darstellung unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingung beträgt bei Temperaturen  $T > \frac{1}{2}\Theta$  weniger als 10 %.



Mehrfachstreuung häufig problematisch. Es zeigt sich aber, dass die Anwendung der kinematischen Näherung zulässig ist, wenn die Messung bei einer 3D-Bragg-Bedingung vorgenommen wird, da in diesem Fall die konstruktive Interferenz der an verschiedenen Lagen gestreuten Elektronen die Mehrfachstreuungseffekte überwiegt [42, 60]. Ein weiterer, eher praktischer Grund ist die höhere Beugungsintensität, die in der Regel auftritt, wenn die Bragg-Bedingung senkrecht zur Oberfläche erfüllt ist. Sie erlaubt auch bei hohen Temperaturen noch eine genaue Messung der Peakintensität. Bei der notwendigen Bestimmung der Bragg-Bedingungen muss der Einfluss des inneren Potentials berücksichtigt werden [24].

Aufgrund der – im Vergleich zum Kristallvolumen – geringeren Koordination der Oberflächenatome kann die Schwingungsamplitude senkrecht zur Oberfläche doppelt so groß wie im Volumen sein, während sie sich parallel zur Oberfläche nur geringfügig ändert. Diese Überhöhung der Schwingungsamplituden klingt exponentiell mit der Anzahl der Lagen ab, was auf einen signifikanten Einfluss der Oberflächen-Phononenmoden hindeutet [98, 60]. Mit der höheren Schwingungsamplitude ist nach Gl. 2.71 eine Oberflächen-Debye-Temperatur  $\Theta_{D,OF}$  verknüpft, die deutlich geringer ist als die Volumen-Debye-Temperatur  $\Theta_D$ . Liegt eine Anisotropie der Bindungskräfte parallel zur Oberfläche vor, wirkt sich diese auch auf die Komponente der Schwingungsamplitude parallel zur Oberfläche aus, und man findet unterschiedliche Debye-Temperaturen für verschiedene Beugungsreflexe, sowie eine Anisotropie des thermisch-diffusen Untergrundes [83, 3].

Eine Messung der Oberflächen-Debye-Temperatur bei verschiedenen Elektronenenergien zeigt den Einfluss der Eindringtiefe in einem LEED-Experiment: bei niedrigen Elektronenenergien (20 – 50 eV) dringen die Elektronen nur wenig ein, man misst aufgrund der größeren Schwingungsamplitude an der Oberfläche eine geringe Debye-Temperatur. Elektronen mit hohen Energien (einige 100 eV) dringen weit ins Volumen ein, daher wird der Debye-Waller-Faktor stärker von der Schwingungsamplitude im Volumen beeinflusst, und man misst eine Debye-Temperatur nahe dem Volumenwert.

### Ein-Phononen-Streuung

Der Ein-Phononen-Beitrag zum thermisch diffusen Untergrund spiegelt die Korrelationen der thermischen Schwingungen benachbarter Atome wieder. Entwickelt man die

Auslenkungen  $\vec{u}_{i,j}$  der Atome nach Normalmoden  $\vec{e}_{\vec{q},z}$  mit Phononen-Wellenvektoren  $\vec{q}$ , Polarisation  $z$  und Amplitude  $U_{\vec{q},z}$ , erhält man [129]

$$I_1(\vec{K}) \propto e^{-2M} \underbrace{\sum_{ij} \exp\left(i\vec{K} \cdot (\vec{r}_{i,0} - \vec{r}_{j,0})\right) \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}_i)(\vec{K} \cdot \vec{u}_j) \rangle}_{I_0(\vec{K})} \quad (2.72)$$

$$\propto \sum_{\vec{q},z} \langle U_{\vec{q},z}^2 \rangle (\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{q},z})^2 I_0(\vec{K} \pm \vec{q}) \quad (2.73)$$

Der Ein-Phononen-Beitrag kann also durch eine Summe von Gitterfaktoren  $I_0(\vec{K} \pm \vec{q})$  dargestellt werden, welche nur dann von Null verschieden sind, wenn die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche ( $\vec{K}_{\parallel} \pm \vec{q}_{\parallel} = \vec{G}_{\parallel}$ ) gegeben ist. Dieses Ergebnis kann als Folge der periodischen Verzerrung des Kristallgitters interpretiert werden: jede Phononenmode  $(\vec{q}, z)$  führt zur Aufspaltung der Bragg-Reflexe und dem Entstehen zweier neuer Reflexe mit Abstand  $2|\vec{q}|$ , die an den Bragg-Reflexen zentriert sind. Da die Besetzungszahl der Schwingungsmoden mit kleinen Wellenvektoren  $\vec{q}$  besonders hoch ist, tragen diese besonders stark zum Ein-Phononen-Anteil bei.

Die Amplitude der Schwingungsmoden wird in der Debye-Näherung beschrieben. Ersetzt man dann die Summe über die Phononenmoden  $(\vec{q}, z)$  durch eine Integration über die gesamte Brillouin-Zone bezüglich  $\vec{K}_{\perp}$ , erhält man das gesuchte Ergebnis: der Ein-Phononen-Anteil hängt explizit von  $\vec{K}_{\parallel}$  ab und trägt somit zum Reflexprofil bei [129, 83]:

$$I_1(\vec{K}_{\parallel}) \propto 2Me^{-2M} \frac{1}{|\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|} \arctan \frac{\pi/a}{|\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|} \quad (2.74)$$

$a$  bezeichnet dabei die Gitterkonstante. In der Nähe des Bragg-Reflexes kann man die Gleichung vereinfachen durch

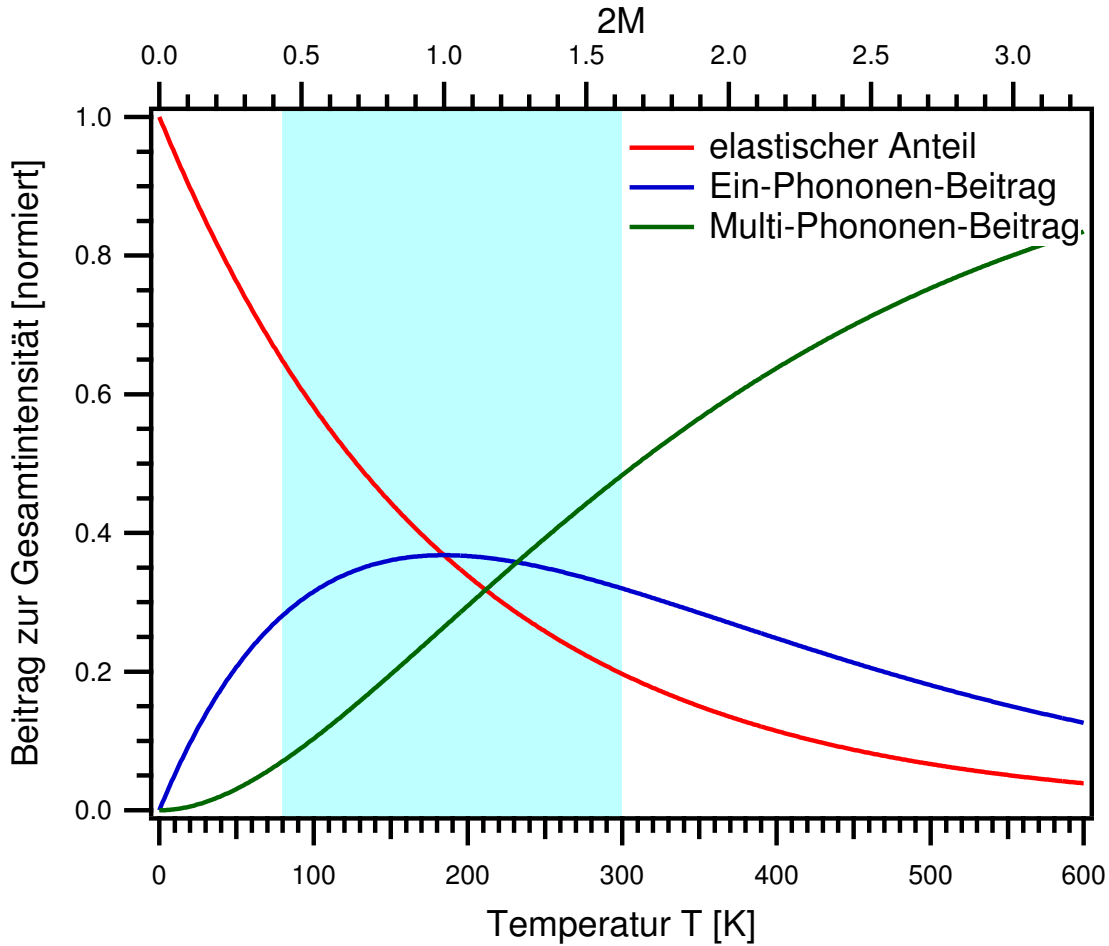
$$I_1(\vec{K}_{\parallel}) \propto 2Me^{-2M} \frac{1}{|\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}|} \quad (2.75)$$

Der Ein-Phononen-Anteil produziert eine breite Schulter, die vom Zentrum der Bragg-Reflexe zum Rand der Brillouin-Zone mit  $1/|\vec{K}_{\parallel}|$  abfällt. Das Verhältnis der integralen Intensitäten im Ein-Phononen- und dem elastischen Anteil ergibt den Debye-Waller-Exponenten  $2M$  [129, 10].

### Multi-Phononen-Streuung

Die integrale Intensität im diffusen Untergrund wurde im Rahmen der kinematischen Näherung von *Barnes et al.* berechnet [10]. Dabei wurde das oben diskutierte Resultat für den Ein-Phononen-Anteil mit einem rekursiven Ansatz verbunden: jedes Seitenband  $\vec{K}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}$  bekommt durch weitere Ein-Phononen-Prozesse seinerseits ebenfalls Seitenbänder. Der Multi-Phononen-Anteil produziert nur einen konstanten, strukturlosen Untergrund, dessen integrale Intensität aus der Bilanz der integralen Reflexintensitäten der Seitenbänder berechnet werden kann:

$$I_m \propto e^{-2M} (e^{2M} - 1 - 2M) \quad (2.76)$$



**Abb. 2.14.:** Relative Anteile der Null-, Ein- und Multi-Phononen-Anregungen am Beispiel der Bi(111)-Oberfläche mit einer Oberflächen-Debye-Temperatur von 75 K für 5.5 keV-Elektronen unter einem Einfallswinkel von  $5^\circ$ . Auf die Bedeutung des blau hinterlegten Bereiches wird in Kap. 4.2.3 und Kap. 5 näher eingegangen.

Zusammenfassend ergeben sich für die integralen Intensitäten des elastischen, des Ein-Phononen- und des Multi-Phononen-Anteils die in Abb. 2.14 dargestellten Verläufe. Bei der Berechnung des Debye-Waller-Exponenten  $2M$  wurde von einer Oberflächen-Debye-Temperatur  $\Theta_{D,OF} = 75$  K, einer Elektronenenergie von 5.5 keV und Elektronen mit streifendem Einfall unter  $5^\circ$  ausgegangen.





## 3. Experimenteller Aufbau

*Die Lösung ist immer einfach,  
man muss sie nur finden.*

Alexander Solschenizyn

Ein wesentliches Ziel der hier beschriebenen Arbeit war der Aufbau eines RHEED-Experimentes, mit dem die Dynamik der Oberflächenatome nach einer intensiven optischen Anregung durch einen fs-Laserpuls nach dem Anrege-Abfrage-Prinzip (*Pump-Probe*) untersucht werden kann.

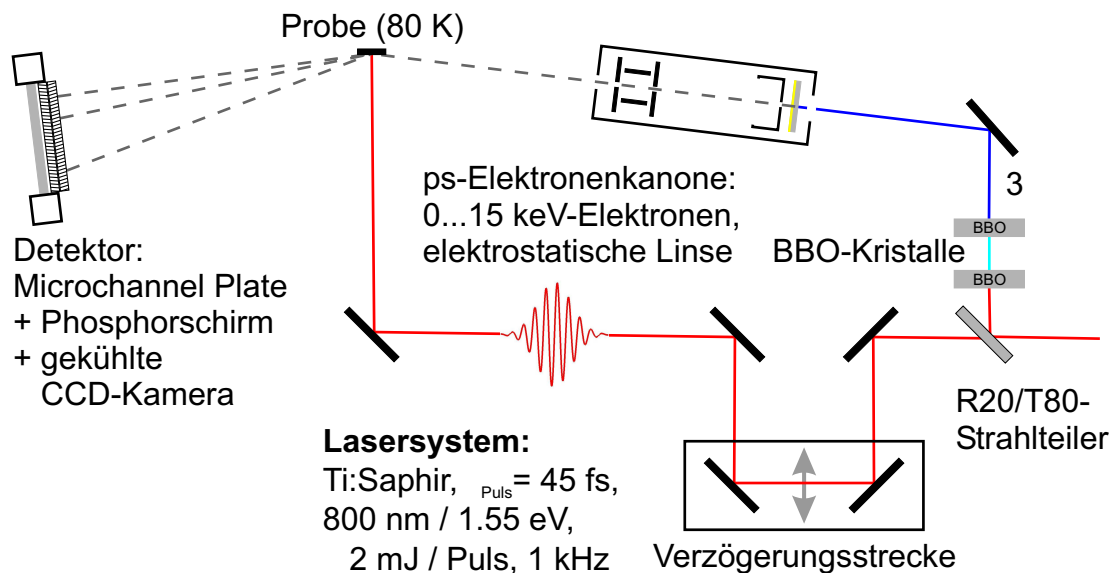
### 3.1. Das Konzept der UED-Messungen

Zur Durchführung von Pump-Probe-Experimenten wird ein Laserpuls in zwei Teilstrahlen aufgespaltet (s. Abb. 3.1). Ein Teilstrahl, der Pump-Strahl, wird nach Durchlaufen einer Verzögerungsstrecke variabler Länge von der Probe absorbiert und regt dabei das Elektronensystem nahe der Oberfläche an. Mit dem zweiten Teilstrahl, dem Probe-Strahl, wird der Zustand der Oberfläche abgefragt. Im vorliegenden Experiment wird durch nichtlineare optische Prozesse aus dem ursprünglichen Infrarot-Licht (IR) mit einer Wellenlänge von 800 nm ultraviolettes (UV) Licht mit einer Wellenlänge von 266 nm erzeugt, welches in einer Elektronenkanone durch Photoemission einen kurzen Elektronenpuls aus einer Photokathode auslöst. Dieser wird an der Probenoberfläche gestreut, und das resultierende Beugungsbild wird mit einer *Microchannel Plate* und einer CCD-Kamera detektiert, die zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gekühlt wird. Durch eine Variation der vom Pump-Puls zurückzulegenden Strecke kann der zeitliche Abstand zwischen dem Auftreffen von Pump- und Probe-Puls eingestellt werden, so dass Beugungsbilder zu verschiedenen Zeiten nach Anregung der Oberfläche aufgenommen werden können. Diese enthalten Informationen über die Temperatur und Anordnung der Oberflächenatome zum jeweiligen Zeitpunkt (vgl. Kap. 2.6.1), so dass die Dynamik der Oberflächenstruktur rekonstruiert werden kann.

### 3.2. Die ps-RHEED-Apparatur

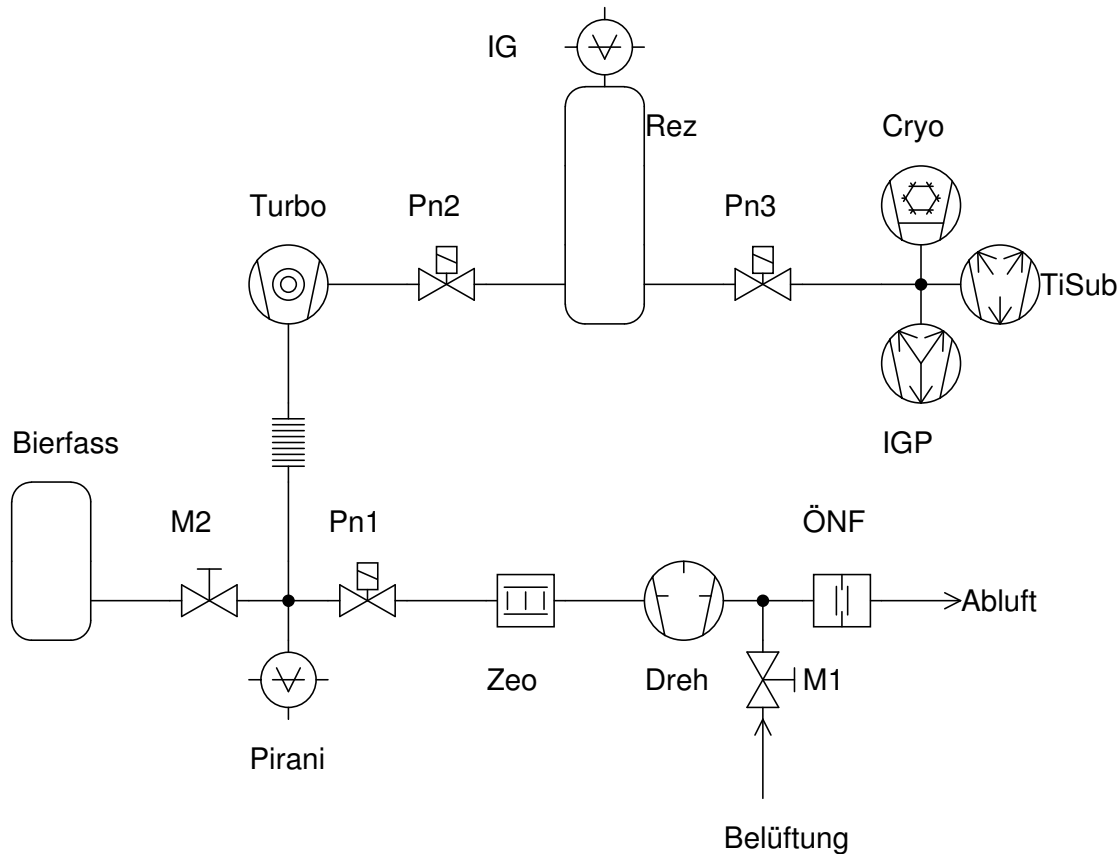
#### 3.2.1. Das Vakuumsystem

Die Probe befindet sich während der Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Druck von wenigen  $10^{-10}$  mbar. Zur Erzeugung des UHV wird das in Abb. 3.2 dargestellte Vakuumsystem verwendet.



**Abb. 3.1.:** Schematische Darstellung des angewandten Pump-Probe-Prinzips. Ein IR-Laserpuls erhitzt innerhalb der Laserpulsdauer die zu untersuchende Oberfläche. Mit variablem zeitlichem Abstand wird der Zustand der Oberfläche durch einen ps-Elektronenpuls abgefragt.

Der Rezipient („Rez“ in Abb. 3.2) wird von einer Turbomolekular-Pumpe („Turbo“, Saugleistung 510 l/s) und einer Ionengetterpumpe („IGP“, 240 l/s) gepumpt. Die Ionengetterpumpe ist zur Erhöhung der Pumpleistung mit einem Titansublimator („TiSub“) und einem Kühltisch („Cryo“) ausgestattet. Letzterer kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die Pumpen können jeweils einzeln durch pneumatische 8“-Schieber („Pn2“ und „Pn3“), die durch Elektromagneten offen gehalten werden, vom Rezipienten getrennt werden. Bei einem Stromausfall werden die Schieber durch Druckluft geschlossen, so dass die Kammer gegen eine ungewollte Belüftung geschützt ist. Zur Erzeugung des zum Betrieb der Turbomolekular-Pumpe erforderlichen Vorvakuums wird eine Drehschieberpumpe („Dreh“, Saugleistung  $10 \text{ m}^3/\text{h} = 2.8 \text{ l/s}$ ) verwendet. Sie wird bei einem Stromausfall durch ein pneumatisches Ventil („Pn1“) von der Turbomolekular-Pumpe getrennt, um zu verhindern, dass Öl aus der Drehschieber- in die Turbomolekular-Pumpe diffundiert. Da die Drehschieberpumpe durch mechanische Vibrationen, 50 Hz-Netzbrummen, Abwärme und Lärm den Messbetrieb beeinträchtigt, wurde ein Bierfass mit einem Volumen von 50 l als Vakuumpuffer in den Vordruckzweig eingebaut. Dieses kann über Nacht mit der Drehschieberpumpe abgepumpt werden, um dann nach Schließen des Ventils Pn1 und Ausschalten der Vorpumpe die während des Messbetriebes anfallende Abluft aufzunehmen. Zum Herausfiltern des Öldampfes dienen eine Zeolithfalle („Zeo“) im Ansaugzweig, sowie ein Ölnebelfilter („ÖNF“) im Abluftzweig. Die Drehschieberpumpe kann nach dem Ausschalten durch ein Belüftungsventil („M1“) belüftet werden, um eine Öldiffusion aus dem Motor in den Vakuumteil der Pumpe zu verhindern. Zur Druckmessung dienen eine Pirani-Messröhre („Pirani“) im Vorvakuum-Teil, sowie eine Ionisations-Druckmessröhre

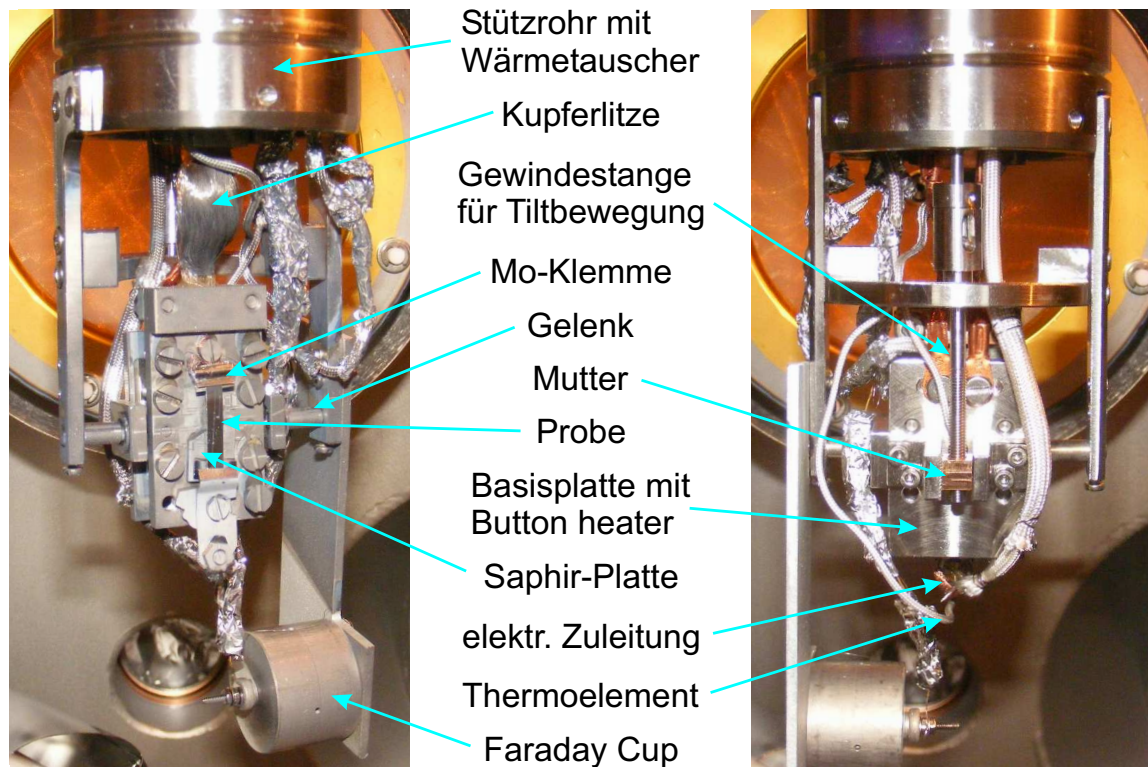


**Abb. 3.2.:** Schematische Darstellung des Vakuumsystems

(„IG“) im Rezipienten.

Die Probe ist fest auf den Manipulator montiert. Sie kann durch Kombination eines x-y-Verschiebetisches mit 25 mm Hub und eines z-Manipulators mit 200 mm Hub in alle drei Raumrichtungen verschoben werden. Eine einstufig differentiell gepumpte Drehdurchführung ermöglicht darüber hinaus eine beliebige Rotation der Probenaufhängung um ihre vertikale Achse. Nach einer Belüftung der Apparatur kann die Drehdurchführung zunächst über einen Bypass zum Rezipienten angepumpt und nach Schließen eines Ventils im Bypass durch die direkt angeschlossene Mini-Ionengetterpumpe (Saugleistung 2 l/s) gepumpt werden. Der Druck im Rezipienten steigt dann beim Drehen der Probe nicht mehr nennenswert an. Die z-Achse und die differentiell gepumpte Drehdurchführung sind mit Schrittmotoren ausgestattet, die mit einer selbstgebauten Elektronik angesteuert werden. Die Ablesegenauigkeit der lateralen Position auf dem x-y-Tisch beträgt  $10\text{ }\mu\text{m}$ , die z-Position kann mit einer Ungenauigkeit weniger als 0.5 mm und der Winkel um die vertikale Achse mit einer Ungenauigkeit von weniger als  $1^\circ$  abgelesen werden.

Neben der ps-Elektronenkanone für die UED-Experimente stehen ein Quadrupol-Massenspektrometer (Fa. Pfeiffer Vacuum, Modell Prisma, bis max. 200 amu) und ein 8"-LEED-Instrument mit Leuchtschirm und Vier-Gitter-Optik (Fa. Specs, Modell „ErLEED“) zur Charakterisierung des Restgases und der Probenoberfläche zur Verfügung. Die Vier-



**Abb. 3.3.:** Vorder- und Rückansicht des Probenhalters der UED-Apparatur (Stand: August 2008).

Gitter-Optik des LEED ermöglicht auch den Betrieb als Auger-Elektronen-Spektrometer.

Die gesamte Apparatur ruht auf einem an der Universität Essen angefertigten Stahlrahmen, der zur Minimierung von Vibrationen mit Quarzsand gefüllt worden ist. Der Rahmen ist mit Hochlastrollen versehen, damit die Apparatur leicht zwischen verschiedenen Laboren bewegt werden kann.

### 3.2.2. Cryostat und Probenhalter

Um Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wurde der in Abb. 3.3 gezeigte Probenhalter direkt an den Kaltkopf eines Cryostaten (Hersteller: Fa. CryoVac) montiert, der bei Betrieb mit flüssigem Stickstoff eine Temperatur von bis zu 70 K erreichen kann.<sup>1</sup> Um Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur des Stickstoffes (77 K) zu realisieren, wird eine Membranpumpe an den Ausgang des Cryostaten angeschlossen, die zu einer verstärkten Expansion des Stickstoffes beim Durchfluss durch den Kaltkopf und somit zu einer zusätzlichen Abkühlung führt. Die Temperatur des Kaltkopfes kann mit einem kalibrierten Rhodium/Eisen-Widerstand, die der Proben mit einem an eine Probenklemme angebrachten Typ K-Thermoelement gemessen werden. Bei einer Temperatur von 70 K am Kaltkopf beträgt die Temperatur der Probenklemme 80 K. Die Temperaturregelung erfolgt wahlweise über ein Magnetventil, das den Kältemitteldurch-

<sup>1</sup>Betrieb mit flüssigem Helium ermöglicht laut Hersteller eine Probenhaltertemperatur von etwa 10 K.

fluss steuert, oder durch einen von zwei Heizern. Eine Heizspirale mit einer maximalen Heizleistung von 40 W ist direkt am Wärmetauscher angebracht, so dass die Temperatur des Kaltkopfes eingestellt werden kann. Der zweite Heizer, der *Button Heater* (Hersteller: Fa. Heatwave, in Abb. 3.3 nicht zu sehen), besteht aus einem Sinterkörper, auf den ein Draht aufgewickelt ist. Um die Entwicklung eines starken Magnetfeldes beim Betrieb des Heizers zu vermeiden, ist der Draht in wechselnden Richtungen auf den Sinterkörper gewickelt. Dieser Heizer ist auf der Basisplatte montiert und befindet sich unmittelbar hinter der Probe. Er kann über die am Cryostaten angebrachte Stromdurchführung betrieben werden und erreicht bei Heizleistungen von unter 20 W eine Temperatur von mehr als 1000 K. Durch geeignete Wahl der Regelparameter für den PID-Regler in der Regelelektronik kann die Temperatur am Wärmetauscher auf 1 K genau geregelt werden.

Der Probenhalter kann über eine Wippe um eine zur Probenoberfläche parallele, horizontale Achse gedreht werden, die entsprechende Verkippung wird auch als *Tilt* bezeichnet. Die Neigung kann durch Herein- und Herausdrehen einer Gewindestange in eine Mutter aus Kupferbronze eingestellt werden, die auf der Rückseite der Basisplatte auf Höhe der Drehachse montiert ist. Die Gewindestange wird über eine Drehdurchführung von außerhalb der Vakuumkammer bewegt. Aufgrund einer fehlenden Skala ist lediglich eine visuelle Überprüfung des Neigungswinkels möglich. Die thermische Ankopplung des Probenhalters an den Kaltkopf erfolgt durch zwei dicke, vergoldete Kupferlitzen, die noch hinreichend Flexibilität für die Tiltbewegung bieten. Das untere Ende der Si-Probe wird mit einer Molybdän-Klemme auf ein Saphir-Scheibchen gepresst, das die Probe elektrisch vom Rest des Probenhalters isoliert, dabei aber gleichzeitig eine gute thermische Ankopplung herstellt. Die Probe schwebt in der Mitte frei, um eine elektrische Aufladung des Saphirs durch den Elektronenstrahl im RHEED-Betrieb zu vermeiden. Das obere Ende der Probe schwebt ebenfalls frei, um die Verspannung beim *Flashen* möglichst gering zu halten. Es wird über eine Molybdän-Klemme gehalten, welche direkt auf den Cryostaten geschraubt ist, so dass sich das obere Ende der Probe auf Massepotential befindet. Die Klemme an der Probenunterseite ist durch eine Keramik elektrisch gegen den Cryostaten isoliert und über eine elektrische Zuleitung mit einer Stromdurchführung verbunden, so dass die Probe durch direkten Stromdurchgang geheizt werden kann. Neben den Klemmen sind auch alle Schrauben aus Molybdän gefertigt, das wegen seiner hohen thermischen Belastbarkeit und seiner geringe Magnetisierbarkeit gewählt wurde.<sup>2</sup>

### 3.2.3. Der Bi-Verdampfer

Wismut hat mit 544 K eine sehr niedrige Schmelztemperatur, der Bi-Dampfdruck beträgt bei 700 K bereits  $2 \times 10^{-6}$  Torr [74]. Wismut kann daher bequem aus einer *Knudsen-Zelle* verdampft werden, in diesem Fall einem mit W-Draht umwickelten Quarzglasiegel, welcher durch direkten Stromdurchgang durch den W-Draht geheizt wird. Das verwendete Bi (Fa. MaTecK, Jülich) hatte eine Reinheit von 99.9999 %. Der Bi-Verdampfer wurde vor dem Einbau in die UHV-Apparatur in einer separaten Vakuumkammer mit einem kommerziell erhältlichen Schichtdickemonitor (Fa. MaxTek Inc., Modell TM-350) kalibriert. Bei einer Leistung von 36 W und einem Abstand von 46 cm zwischen Tiegel und

<sup>2</sup>In Abb. 3.3 ist ein *Faraday-Cup* zur Messung des RHEED-Strahlstromes zu sehen, der zum Zeitpunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen noch nicht vorhanden war. Er ist im Rahmen der Diplomarbeit von Tobias Pelka nachträglich hinzugefügt worden [148].



**Abb. 3.4.:** Zur Herstellung der Bi-Filme wurde ein thermischer Verdampfer verwendet, der aus einem Quarzglastiegel besteht, der mit einem W-Draht umwickelt ist. Ein Stromfluss durch den W-Draht heizt durch den direkten Kontakt auch den Tiegel.

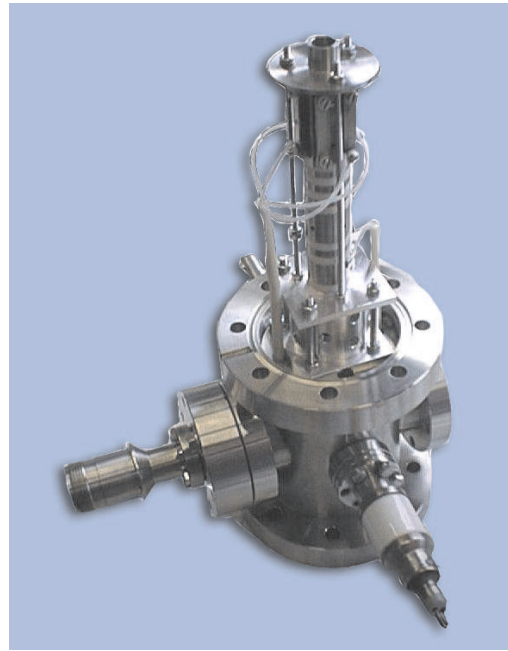
Schichtdickemonitor erzeugte der Verdampfer einen Materialfluss von etwa  $1.8 \text{ \AA}/\text{min}$ , bezogen auf die Volumendichte von Wismut. Da der Materialfluss proportional zu  $r^{-2}$  variiert, konnte mit dieser Angabe auch die Aufdampfrate für den verwendeten Flansch an der UED-Kammer berechnet werden.

### 3.3. Die ps-Elektronenkanone

Die in Abb. 3.5 gezeigte ps-Elektronenkanone ist durch Umbau einer konventionellen SPA-LEED-Kanone entstanden. Sie ist aus Ti-Elektroden aufgebaut, die durch Keramikringe voneinander elektrisch isoliert sind. Titan wird verwendet, da es nicht-magnetisch, hochschmelzend und leicht zu bearbeiten ist. Auf die bei Elektronenkanonen sonst übliche Graphitierung der Elektroden wurde verzichtet, um die Gefahr von elektrischen Überschlüssen bei hohen Spannungen zu verringern. Aufgrund der hohen Elektronenenergien sollten eventuelle Aufladungen der natürlichen Titandioxid-Deckschicht vernachlässigbar sein.

Der Umbau bestand in der Ersetzung des beim SPA-LEED verwendeten Filamentes durch eine Photokathode, aus der Elektronen durch Photoemission ausgelöst werden. Der ursprünglich vorhandene Filamenthalter, der Wehneltzylinder und die Anode wurden durch einen Photokathodenhalter und eine neu entworfene Anode ersetzt. Dabei wurden die Formen der Photokathode, an der eine negative Hochspannung  $U_{\text{PC}}$  von bis zu  $-15 \text{ kV}$  anliegt, und der auf Massepotential befindlichen Anode so gewählt, dass der Abstand zwischen ihnen nur  $2 \text{ mm}$  beträgt, um ein möglichst hohes Extraktionsfeld zu erzeugen. Dies ist erforderlich, um das Auseinanderlaufen des Elektronenpulses aufgrund der endlichen Breite  $\Delta E$  der Elektronenenergieverteilung zu reduzieren, wie in Kap. 3.6.1 näher diskutiert wird. Der Abstand zwischen Kanten wurde möglichst groß gewählt, um Hochspannungsüberschläge aufgrund der dort auftretenden Feldstärkeüberhöhungen zu





**Abb. 3.5.:** Die ps-Elektronenkanone ist aus einer Weiterentwicklung einer konventionellen SPA-LEED-Kanone entstanden. Sie wird bei RHEED-typischen Spannungen von einigen kV und Beleuchtung der Photokathode mit UV-Licht betrieben.

vermeiden. Die Oberflächen und Ränder des Kathodenhalters und der Anode wurden vor dem Zusammenbau der Kanone sorgfältig poliert, bis im Lichtmikroskop keine scharfen Spitzen oder Furchen mehr erkennbar waren.

Nachdem die Elektronen die Beschleunigungsstrecke und die Anodenblende passiert haben, durchlaufen sie ein auf Massepotential liegendes Driftrohr. Der Elektronenstrahl kann mit einer aus drei Elektroden bestehenden elektrostatischen *Einzellinse* fokussiert werden. Ein aus zwei orthogonalen Plattenpaaren bestehender Ablenkkondensator am Ausgang der Kanone ermöglicht die Ablenkung des Strahls. Da die Photokathode von hinten, d.h. in Transmission, mit UV-Licht beleuchtet werden soll (s. Abb. 3.6), muss die Kanone, wie in Abb. 3.5 gezeigt, auf einem Kreuzstück aufgebaut werden, das mit einem für UV-Licht durchlässigen Vakuumfenster versehen wird. In diesem Fall wurde ein  $\text{MgF}_2$ -Fenster mit einer Transmission von mehr als 90 % bei einer Wellenlänge von 266 nm verwendet, das auf ein Kreuzstück mit DN63CF-Basisflansch montiert ist.

Die Elektroden sind durch Teflon-isolierte Drähte kontaktiert. Die Beschleunigungsspannung  $U_{\text{PC}}$  kann im Bereich  $0 \dots -15$  keV kontinuierlich variiert, die Fokussspannung für die Einzellinse auf Werte von 0 bis 100 % von  $U_{\text{PC}}$  eingestellt werden. Im vorliegenden Experiment wird die optimale Fokussierung auf den Detektor bei Linsenspannungen von 60 % der Beschleunigungsspannung erzielt. Das verwendete Netzteil liefert für jedes Plattenpaar des Ablenkkondensators zwei entgegengesetzt gepolte Spannungen von  $0 \dots \pm 1$  kV. Bei einer Plattenlänge von 19 mm ist damit selbst für 15 keV-Elektronen noch eine Strahlablenkung um  $\pm 3.6^\circ$  möglich.

### 3.3.1. Präparation der Photokathoden

Für die Herstellung der Photokathoden sollte ein Verfahren gefunden werden, mit dem inerte Metallfilme auf einem für UV-Licht transparenten Substrat abgeschieden werden

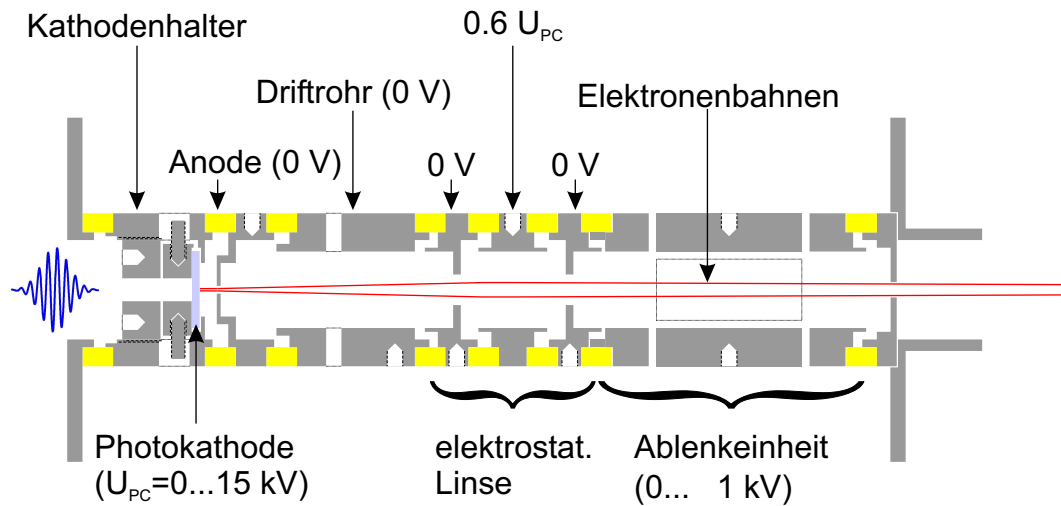


Abb. 3.6.: Maßstabgerechte Darstellung der ps-Elektronenkanone

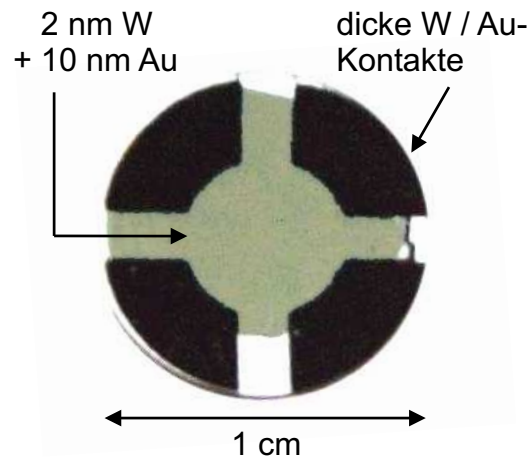
können. Die Filme sollen eine genügend kleine Austrittsarbeit haben, um Photoemission in einem Ein-Photonen-Prozess zu ermöglichen, wodurch die deponierte Energie pro ausgelöstem Elektron minimiert wird. Somit wird die Gefahr einer Modifikation oder Zerstörung der Photokathode durch das anregende Laserlicht verringert. Die UV-Laserpulse werden durch Frequenzverdreifung der fs-IR-Laserpulse (Photonenenergie 1.55 eV) erzeugt, so dass eine Photonenenergie von 4.65 eV pro UV-Photon zur Verfügung steht. Als Trägermaterial für den Metallfilm wurde Saphir gewählt, da es neben der erforderlichen hohen Transmission für UV-Licht eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und exzellente UHV-Kompatibilität aufweist. Es werden Saphirscheibchen des Herstellers Sappro GWI mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm verwendet.

Als Photokathodenmaterial wurden ausschließlich Edelmetalle in Betracht gezogen, da die Kathoden während des Zusammenbaus der Kanone bei Atmosphärendruck gelagert werden. Aufgrund seiner hohen Reaktionsträgheit fiel die Wahl auf Au. Darüber hinaus war aus einer Arbeit von *Tsang et al.* bekannt, dass bei 45 nm dicken Au-Filmen eine substantielle Verringerung der Austrittsarbeit auf 3.8 eV eintritt [182]. Die direkte Emission von Photoelektronen durch 4.65 eV-Photonen sollte somit möglich sein.

Die Photokathode wird beim Einbau in die ps-Elektronenkanone zwischen zwei Ti-Elektroden eingeklemmt (s. Abb. 3.6). Um zu vermeiden, dass dabei der nur wenige nm dünne Au-Film vom Saphirsubstrat abgewischt wird, mussten zunächst mechanisch robuste elektrische Kontaktflächen hergestellt werden. Es wurden vier Kontakte auf den Rand des Saphirsubstrates aufgebracht, wobei zuerst ein 0.15 mm dicker W-Draht über dem mit einer Maske abgedeckten Saphir durchgebrannt wurde. Der dabei entstandene W-Film dient als Haftvermittler für den in einem zweiten Schritt darauf deponierten  $\mu\text{m}$ -dicken Au-Film. Zum Abscheiden des Au-Films wurde die Schlaufe eines 0.3 mm-dicken,



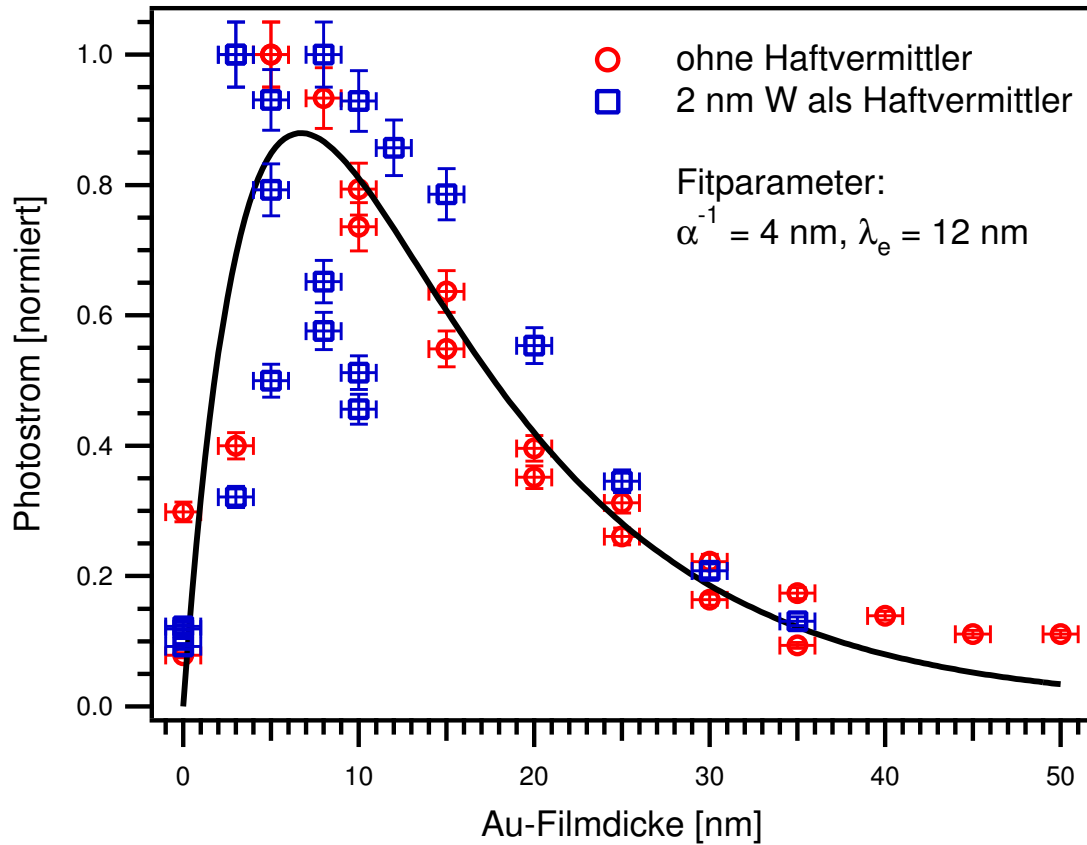
U-förmig gebogenen W-Drahtes mit Au-Draht umwickelt. Heizen des W-Drahtes durch direkten Stromdurchgang führte zum Schmelzen des Au-Drahtes, der sich dann zu einem Tropfen zusammenzog, welcher durch weiteres Heizen langsam verdampft wurde. Die so präparierten, in Abb. 3.7 dunkel erscheinenden Kontaktflächen, waren robust genug, um den Einbau der Photokathoden in die ps-Elektronenkanone unbeschadet zu überstehen.



**Abb. 3.7.:** Die Photokathode besteht aus einem 10 nm dünnen Au-Film, der auf ein Saphirscheibchen aufgedampft wird. Vor der Deposition des Au-Filmes wird das Saphirsubstrat ganzflächig mit einem 2 nm dünnen W-Film belegt, der als Haftvermittler dient.

Im nächsten Schritt wurde ein wenige nm dünner Au-Film – die eigentliche Photokathode – auf das vorstrukturierte Saphirsubstrat aufgedampft. Um den notwendigen Laserfluss auf die Photokathode minimieren und diese damit vor einer Modifikation durch die UV-Laserpulse schützen zu können, wurde zunächst untersucht, bei welcher Au-Schichtdicke der maximale Photostrom erzielt wird. Darüber hinaus kann bei einer hohen Effizienz der Photokathode ein größerer Anteil der insgesamt zur Verfügung stehenden Laserenergie für die Anregung der Oberfläche durch den Pump-Puls verwendet werden. Zur Durchführung der Untersuchung wurden die vorbereiteten Saphirsubstrate in eine zweite Vakuumapparatur eingebaut, die mit einem  $\text{MgF}_2$ -Fenster, einem kalibrierten Au-Elektronenstrahlverdampfer und einem Faraday-Becher ausgestattet war. Die Substrate wurden schrittweise zunächst mit Au bedampft, dann wurde die Probe um  $90^\circ$  um die vertikale Achse gedreht, so dass die Probe von hinten durch das  $\text{MgF}_2$ -Fenster mit einer Hg-Dampflampe beleuchtet werden konnte. Auf der dem  $\text{MgF}_2$ -Fenster gegenüberliegenden Seite war der Faraday-Becher angebracht, mit dem der von der Photokathode emittierte Elektronenstrom detektiert wurde. Probenhalter und Faraday-Becher waren gegenüber dem Rest der Apparatur elektrisch isoliert, so dass durch Anlegen einer Spannung von -30 V an den Probenhalter und +30 V an den Faraday-Becher sichergestellt werden konnte, dass alle ausgelösten Elektronen im Faraday-Becher detektiert wurden. Der resultierende Strom wurde mit einem Pico-Ampèremeter gemessen. Danach wurde die Probe wieder um  $90^\circ$  zurückgedreht, und es wurde weiteres Au aufgedampft. Auf diese Art wurden mehrere Photokathoden mit Au-Schichtdicken bis zu 50 nm hergestellt.

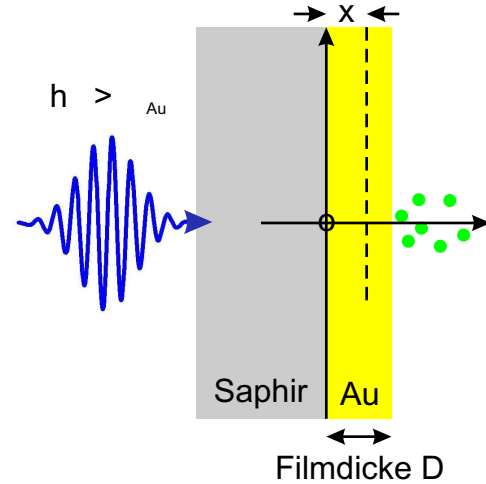
Da sich zeigte, dass der Photostrom während der Beleuchtung mit UV-Licht kontinuierlich abnahm, wurden in einer zweiten Messreihe auch Photokathoden hergestellt, auf die vor dem Aufdampfen des Au-Films zunächst ein etwa 2 nm-dünner W-Film als Haftvermittler aufgebracht wurde. Dies geschah, ähnlich dem Aufbringen der Kontaktflächen,



**Abb. 3.8.:** Der von der Photokathode emittierte Strom zeigt – in Übereinstimmung mit dem im Text erläuterten Modell – sowohl mit als auch ohne Haftvermittler ein Maximum bei einer Filmdicke von etwa 7 nm.

durch langsames Durchbrennen eines W-Filamentes, dessen Depositionsrates zuvor durch eine Kalibration bestimmt worden war. Durch den W-Film sollte verhindert werden, dass der Au-Film während der Bestrahlung mit der Hg-Dampfampe entzinkt und Au-Cluster bildet. Trotzdem zeigten auch die derart präparierten Photokathoden eine zeitliche Abnahme des Photostromes, der langsam in eine Sättigung überging. In Abb. 3.8 ist das Ergebnis der Messungen dargestellt. Da der maximale Photostrom – vermutlich aufgrund unterschiedlicher Beleuchtung mit der Hg-Dampfampe – von Kathode zu Kathode z.T. deutlich variierte, wurden die Ströme für jede Photokathode auf den jeweils maximalen Strom normiert. Der maximale Photostrom wurde sowohl mit als auch ohne zusätzlichen W-Film bei einer Au-Schichtdicke von etwa 7 nm erreicht.

Zur Erklärung der Schichtdickeabhängigkeit kann ein einfaches Modell verwendet werden, in das nur das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz und eine exponentielle Abnahme der Anzahl angeregter Ladungsträger mit der zurückgelegten Strecke eingehen (s. Abb. 3.9). Nach dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz ist die Strahlungsintensität, die in einem Festkörper im Abstand  $x$  von der Oberfläche absorbiert wird, gegeben



**Abb. 3.9.:** Elektronen werden am Ort  $x$  durch Absorption eines UV-Photons angeregt. Um an die Oberfläche zu gelangen und dort ins Vakuum zu entkommen, muss das angeregte Elektron die Strecke  $D-x$  zurücklegen.

durch

$$dI(x) = \alpha I(x) dx = \alpha I_0 \exp(-\alpha x) dx \quad (3.1)$$

$I_0$  steht dabei für die auf die Grenzfläche eingestrahlte Intensität,  $\alpha$  für den Absorptionskoeffizienten des Materials.

Die zweite Annahme bezieht sich auf die Streuung der angeregten Ladungsträger auf ihrem Weg zur Oberfläche. Die Austrittsarbeit des Au-Films wird in diesem Modell außer acht gelassen. Stattdessen werden nur solche Elektronen betrachtet, die nach der Anregung durch den UV-Laserpuls genügend Energie haben, um die Vakuumbarriere zu überwinden und den Film zu verlassen. Außerdem wird angenommen, dass die angeregten Elektronen nur dann die Oberfläche erreichen und ins Vakuum austreten können, wenn sie die Strecke  $D - x$  zwischen dem Ort der Anregung ( $x$ ) und der Oberfläche ( $x = D$ ) zurücklegen können, ohne durch einen inelastischen Streuprozess Energie zu verlieren und dabei in ihrer Propagationsrichtung abgelenkt zu werden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass die Energie der angeregten Elektronen nur leicht oberhalb des Vakuumniveaus liegt, und dass die Elektronen bei jedem inelastischen Stoßprozess so viel Energie übertragen, dass sie den Au-Film danach nicht mehr verlassen können.<sup>3</sup> Der Anteil  $p(x)$  der ungestreuten angeregten Elektronen nimmt exponentiell mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda_e$  ab:

$$p(x) = \exp\left(-\frac{D-x}{\lambda_e}\right) \quad (3.2)$$

Zur Berechnung der vom Ort  $x$  ausgehenden Anzahl emittierter Elektronen wird die Anzahl der Elektronen, die am Ort  $x$  durch das absorbierte UV-Licht angeregt werden, mit der Wahrscheinlichkeit für das Erreichen der Oberfläche ohne inelastische Streuung

<sup>3</sup>Aus den später präsentierten *time of flight*-Spektren, die die Energieverteilung der ausgelösten Photoelektronen zeigen, wird klar, dass diese Annahme berechtigt ist.

multipliziert:

$$\begin{aligned} dN(x) &= \beta p(x) dI(x) \\ &= \beta \exp\left(-\frac{D-x}{\lambda_e}\right) \alpha I_0 \exp(-\alpha x) dx \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Konstante  $\beta$  beinhaltet die Anzahl angeregter Elektronen pro eingestrahelter Intensität und deren Winkelverteilung. Das Ergebnis aus Gl. 3.3 wird nun über die gesamte Filmdicke  $D$  integriert, um die Elektronenausbeute  $N(D)$  zu erhalten:

$$\begin{aligned} N(D) &= \int_0^D dN(x) \\ &= \int_0^D \beta \exp\left(-\frac{D-x}{\lambda_e}\right) \alpha I_0 \exp(-\alpha x) dx \\ &= \beta I_0 \frac{\alpha \lambda_e}{1 - \alpha \lambda_e} \left[ \exp(-\alpha D) - \exp\left(-\frac{D}{\lambda_e}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

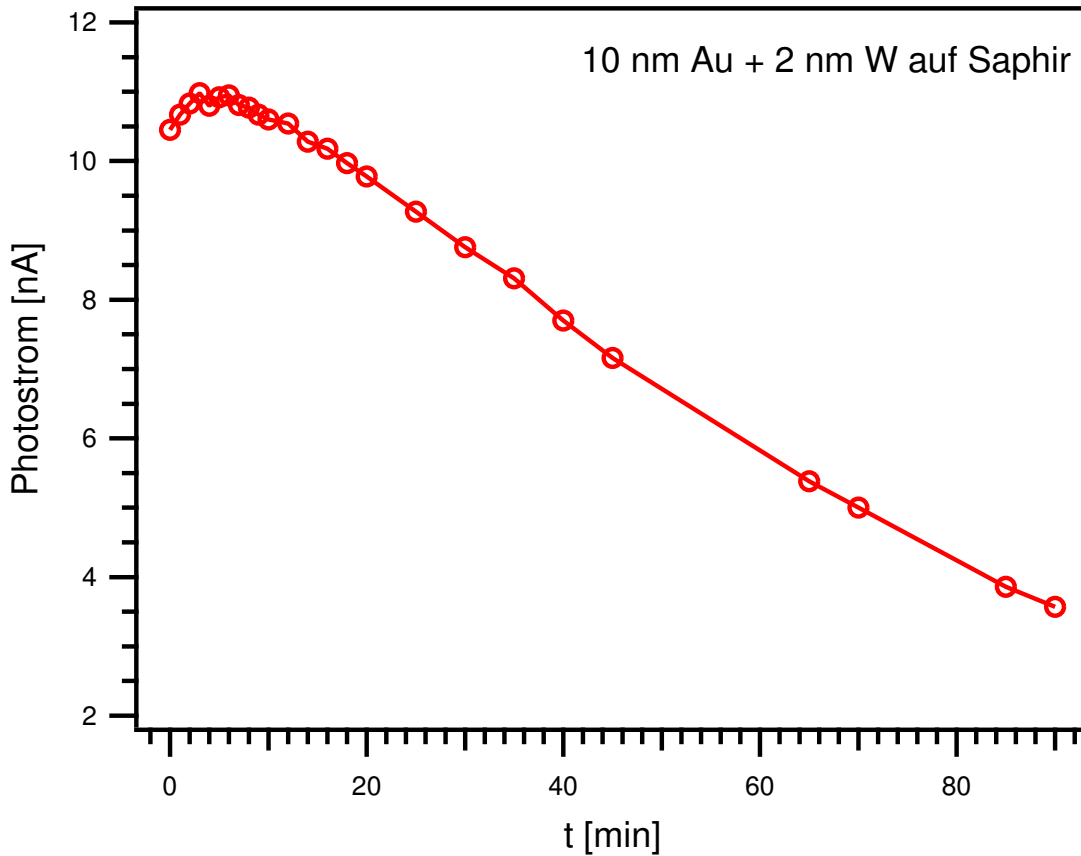
Der in Abb. 3.8 dargestellte Fit von Gl. 3.4 an die Messdaten ergibt eine mittlere freie Weglänge  $\lambda_e = 4$  nm der Elektronen und eine Eindringtiefe  $\alpha^{-1} = 12$  nm für das UV-Licht. Die mittlere freie Weglänge stimmt ungefähr mit dem aus Gl. 2.45 zu erwartenden Wert von  $5.5 \pm 0.4$  nm überein.<sup>4</sup> Dasselbe gilt für die Eindringtiefe des UV-Lichtes, die nach den von *Johnson* und *Christy* angegebenen optischen Konstanten für dünne Au-Filme 11.8 nm beträgt [143].

Für den Einsatz in der ps-Elektronenkanone wurde letztlich eine Photokathode präpariert, die aus einem 2 nm dicken W-Film als Haftvermittler und einem darauf aufgedampften 10 nm dicken Au-Film besteht. Die Au-Schicht wurde etwas dicker als die optimale Filmdicke von 7-8 nm gewählt, um eine höhere Lebensdauer der Photokathode zu erzielen.<sup>5</sup> Um die Änderung der Photoelektronenstromes mit der Beleuchtungsdauer genauer zu studieren, wurde die Photokathode über 100 min. mit einer Hg-Dampflampe bestrahlt und der resultierende Strom gemessen. Wie in Abb. 3.10 gezeigt, nimmt dieser von anfänglich 11 nA in 90 min. auf 3.5 nA ab, wobei sich die Abnahme ab etwa 60 min. verlangsamt. Die Photokathode wurde seit dem Einbau in die UHV-Kammer und nachfolgendem Ausheizen der Kammer mehr als zwei Jahre ohne erkennbare Degradation verwendet. *Berglund* und Mitarbeiter haben für Au-Filme auf Saphir, die als Photokathoden in der Elektronenstrahl-Lithographie eingesetzt werden sollen, ähnliche Ergebnisse erhalten, insbesondere auch eine Abnahme des Photostromes mit der Beleuchtungsdauer [166, 201]. Dabei wurden sowohl Photokathoden mit als auch ohne einen zusätzlichen 4 nm dicken Ti-Film als Haftvermittler untersucht. Aufheizen der Photokathoden ohne Ti-Film auf 200°C führte zum Entnetzen des Au-Filmes. Die Abnahme des Photostromes wurde durch einen langsamen Anstieg der Austrittsarbeit um 0.2-0.3 eV erklärt. Dieser wurde auf die Desorption von Kohlenwasserstoffen aus dem beleuchteten Bereich zurückgeführt, die durch Bildung einer Dipolschicht zunächst die Austrittsarbeit abgesenkt hatten. Während der Beleuchtung der Photokathoden mit UV-Licht über einen

---

<sup>4</sup>Nach *Seahs* Universalkurve in [123] beträgt die mittlere freie Weglänge für eine Anregungsenergie  $E - E_f = 4.65$  eV etwa 25 ML, was – je nach Lagenabstand – 5.1 nm für  $d_{\text{Au,(100)}} = 2.04$  Å bzw. 5.9 nm für  $d_{\text{Au,(111)}} = 2.36$  Å entspricht.

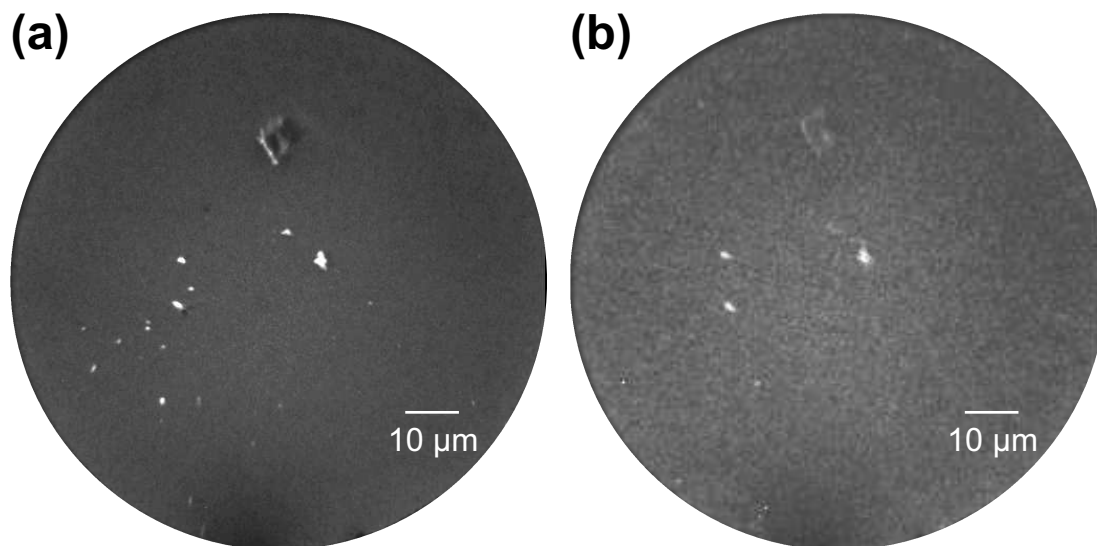
<sup>5</sup>Eine systematische Untersuchung der Lebensdauer der Photokathoden fand nicht statt.



**Abb. 3.10.:** Abnahme des Photostromes bei längerer Beleuchtung der Photokathode mit einer 100 W-Hg-Dampfampe

Zeitraum von 1000 min. wurde festgestellt, dass der Photostrom zunächst durch ein Minimum ging, nach etwa 10 h aber einen konstanten Wert annahm, der auf die Erreichung eines stabilen Zustandes der Adsorbatschicht (bzw. eine adsorbatfreie Oberfläche) zurückgeführt wurde. Vom phänomenologischen Standpunkt betrachtet ergibt sich damit eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse von *Berglund et al.* mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten.

Um die räumliche Verteilung der emittierten Photoelektronen zu untersuchen, wurde ein mit Kontaktflächen und einem 2 nm dicken W-Film versehenes Saphirsubstrat in ein Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (*Photoelectron Emission Microscope*, PEEM) eingeschleust. Anschließend wurden vor und nach der Deposition eines 7 nm dicken Au-Films PEEM-Bilder aufgenommen. Dazu wurde das Saphirsubstrat mit UV-Licht beleuchtet und die dadurch ausgelösten Photoelektronen durch eine bilderhaltende Elektronenoptik vergrößert auf einer *Microchannel Plate* (MCP) abgebildet. Das Auflösungsvermögen des verwendeten Gerätes (Elmitec PEEM III) beträgt im Idealfall 11 nm, weitere Details hierzu finden sich in [169].



**Abb. 3.11.:** Die mit einem 2 nm dicken W-Film bedampfte Saphirscheibe (a) vor der Deposition des Au-Films (Beleuchtung mit einer Hg-Dampflampe) und (b) nach Aufdampfen eines 7 nm dicken Au-Films (Beleuchtung mit fs-UV-Laserpulsen,  $\lambda = 266$  nm). Beide PEEM-Bilder zeigen denselben Bereich auf der Probe. Da das Bild in (a) deutlich intensiver ist, wurden die Grauskalen zur besseren Vergleichbarkeit aneinander angepasst.

Vor Beginn der Au-Deposition wurde das vorstrukturierte Substrat mit einer Hg-Dampflampe beleuchtet, um die Elektronenoptik bei genügend hoher Zählrate justieren zu können. Das dabei aufgenommene PEEM-Bild mit einem Gesichtsfeld von  $100\ \mu\text{m}$  ist in Abb. 3.11(a) dargestellt. Die hellen Bereiche werden entweder auf W-Cluster oder auf unbekannte Adsorbate zurückgeführt, die sich während des Transports der Photokathode von der Präparationskammer, in der die Kontaktflächen aufgedampft wurden, in die Schleusenkammer des PEEM auf der Oberfläche abgesetzt haben. Da keine Aufladungserscheinungen erkennbar sind, ist der W-Film offensichtlich geschlossen und elektrisch leitfähig. Nach Aufdampfen eines 7 nm dicken Au-Films *in situ* wurde durch Beleuchtung mit 266 nm-Laserpulsen das in Abb. 3.11(b) gezeigte Bild aufgenommen. Details zur Erzeugung der UV-Laserpulse sind in Kap. 3.4.2 beschrieben. Zur Vermeidung von Multiphotonen-Anregungen mit Licht der Wellenlängen 800 nm und 400 nm wurde im PEEM-Experiment zusätzlich ein UG11-Bandpassfilter (Fa. Schott) in den Strahlengang eingesetzt, welches hauptsächlich Wellenlängen zwischen 270 nm und 380 nm transmittiert.<sup>6</sup> Das Signal/Untergrund-Verhältnis ist aufgrund der – verglichen mit der Hg-Dampflampe – erheblich geringeren Intensität und des schmaleren Anregungsspektrums des Lasers (s. Abb. 3.27) kleiner als in (a). Anhand der noch immer deutlich erkennbaren Adsorbate kann geschlossen werden, dass der dargestellte Bereich derselbe ist wie in (a). Vor allem aber sind keine weiteren intensiv emittierenden Strukturen hinzugekommen.

Mit Hilfe eines Softwarepaketes, das speziell zur Auswertung von LEEM- und PEEM-

<sup>6</sup>Transmission bei 266/400/800 nm: ca. 0.5/0.004/0.024, Quelle: [www.optical-filters.com](http://www.optical-filters.com)

Bildern innerhalb der Datenanalysesoftware *IGOR* programmiert wurde („Data analysis software for SPELEEM“, Autor: A. Locatelli, 2004), konnte die Intensität pro Pixel sowohl in einem Histogramm dargestellt, als auch für einstellbare Intensitätsintervalle farbig im jeweils betrachteten Bild markiert werden. Mit diesem Werkzeug war es leicht möglich, aus den PEEM-Bildern zu entnehmen, welcher Anteil der insgesamt detektierten Elektronen den hell erscheinenden Strukturen zuzuordnen war und welcher Anteil von der homogen erscheinenden Fläche herrührte. In beiden Bildern in Abb. 3.11 stammen mehr als 99 % der insgesamt detektierten Elektronen aus der homogenen hellen Fläche, weniger als 1 % sind den intensiven Strukturen zuzuordnen.

Dies läßt den Schluß zu, dass die Verteilung der aus dem Au-Film ausgelösten Photoelektronen – im Rahmen des Auflösungsvermögens des PEEM und abgesehen von geringfügigen adsorbat-induzierten lokalen Abweichungen – homogen über die Photokathode verteilt ist.

Neben der räumlichen Verteilung der Photoelektronen wurde mit Hilfe eines Flugzeitspektrometers (*time of flight*, TOF) auch ihre Energieverteilung analysiert. Der experimentelle Aufbau des Spektrometers wird in [14] eingehend beschrieben. Zur Anregung der Probe wurden wieder fs-IR-Laserpulse durch nichtlineare optische Prozessen in BBO-Kristallen frequenzverdreifacht. Wie beim PEEM-Experiment wurden die Komponenten mit Wellenlänge 400 nm und 800 nm mit Hilfe eines Bandpassfilters (UG 11, Fa. Schott) herausgefiltert, um Photoemission durch Multiphotonen-Prozesse ausschließen zu können. Dies wurde auch während der Messungen durch Herausnehmen und Wiedereinsetzen des Filters noch einmal verifiziert.

Untersucht wurden dünne Au-Filme, die aus einem Elektronenstrahlverdampfer *in situ* auf zwei verschiedene Substrate aufgedampft wurden. Als erstes Substrat wurde eine (111)-orientierte Si-Probe (Sb-dotiert, 11 – 50 mΩ cm) verwendet. Die Probe wurde nach dem Einschleusen in die Vakuumkammer durch *Flashen* von der Siliziumoxid-Deckschicht befreit. Anschließend wurde die Sauberkeit der Probenoberfläche anhand des LEED-Beugungsbildes überprüft, das die bekannte Si(111)(7 × 7)-Rekonstruktion mit scharfen Beugungsreflexen zeigte. Als zweites Substrat wurde eine *ex situ* präparierte Saphir-Photokathode benutzt, die auf dieselbe Weise vorbereitet worden war wie die Probe im PEEM-Experiment (2 nm W-Film mit dicke Au-Kontaktflächen an den Rändern). Die Photokathode wurde ebenso wie beim PEEM-Experiment ohne weitere Maßnahmen aus der Präparationskammer herausgenommen, zur Schleusenkammer des TOF-Experimentes getragen und dort eingesetzt. Der Druck in der TOF-Analysekammer betrug während der Experimente nie mehr als einige 10<sup>-9</sup> mbar.

Im Gegensatz zur Photokathode in der ps-Elektronenkanone konnte der Au-Film, aus dem die Elektronen ausgelöst wurden, in den TOF-Experimenten nur von vorne beleuchtet werden, da der Probenhalter eine Beleuchtung durch das Substrat hindurch nicht zuließ. Die Probe wurde mit Hilfe einer batteriebetriebenen, stabilisierten Spannungsquelle gegenüber dem Driftrohr des TOF-Spektrometers auf ein negatives Potential ( $U_{\text{bias}} = -2.5$  V bzw.  $-1.25$  V) gelegt. Dadurch wurden die Elektronen nach Verlassen des Au-Films noch einmal zusätzlich in Richtung des Detektors beschleunigt, um sicherzustellen, dass auch beim Auftreten einer Kontaktspannung  $U_{\text{Kontakt}} = \frac{1}{e}(\Phi_{\text{Detektor}} - \Phi_{\text{Probe}})$  zwischen Probe und Detektor noch alle ausgelösten Photoelektronen im Detektor nachgewiesen werden konnten ( $\Phi_{\text{Probe, Detektor}}$ : Austrittsarbeiten von Probe und Detektor).

Nach Durchlaufen einer feldfreien Driftstrecke der Länge  $l_{\text{Drift}} = 308$  mm in einem graphitierten Mu-Metallzylinder wurden die Elektronen an dessen Ende mit Hilfe einer *Microchannel Plate* vervielfacht und das Auftreffen des Elektronenpulses als Funktion der Zeit detektiert. Dies geschah durch Synchronisation der Detektionselektronik mit dem Lasersystem, das bei jedem Laserpuls (Repetitionsrate 1 kHz) ein Trigger-Signal erzeugte, mit dem die interne Uhr der Detektionselektronik zurück auf  $t = 0$  gesetzt und neu gestartet wurde. Mit diesem Ansatz wurde eine vorgegebene Anzahl von Elektronen zusammen mit dem Zeitpunkt  $t$  ihres Auftreffens, bezogen auf den Synchronisationszeitpunkt  $t = 0$ , detektiert. Daraus ergab sich eine integrierte Zählrate  $N(t)$  als Funktion der Zeit  $t$ . Um aus der zunächst willkürlichen Zeitskala  $t$  die wahre Driftzeit  $t_{\text{Drift}}$  zu bestimmen, wurde nach einem scharfen Maximum zu Beginn des Flugzeitspektrums gesucht, welches auf das Auftreffen des von der Probe reflektierten UV-Laserpulses auf das MCP zurückzuführen ist. Der Zeitpunkt  $t_{\text{opt}}$  dieses „optischen Peaks“ markiert den wahren Nullpunkt der Driftzeitmessung:  $t_{\text{Drift}} = t - t_{\text{opt}}$ . Die Vernachlässigung der endlichen Laufzeit des UV-Laserpulses führt zu einem Fehler  $< 1\%$  und wird daher ignoriert. Um schließlich die Anzahl von Elektronen  $N(E_{\text{kin}})$  als Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  zu erhalten, verwendet man

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \left( \frac{l_{\text{Drift}}}{t_{\text{Drift}}} \right)^2 \quad (3.5)$$

$$N(E_{\text{kin}}) = N(t_{\text{Drift}}) \frac{(t_{\text{Drift}})^3}{ml_{\text{Drift}}^2} \quad (3.6)$$

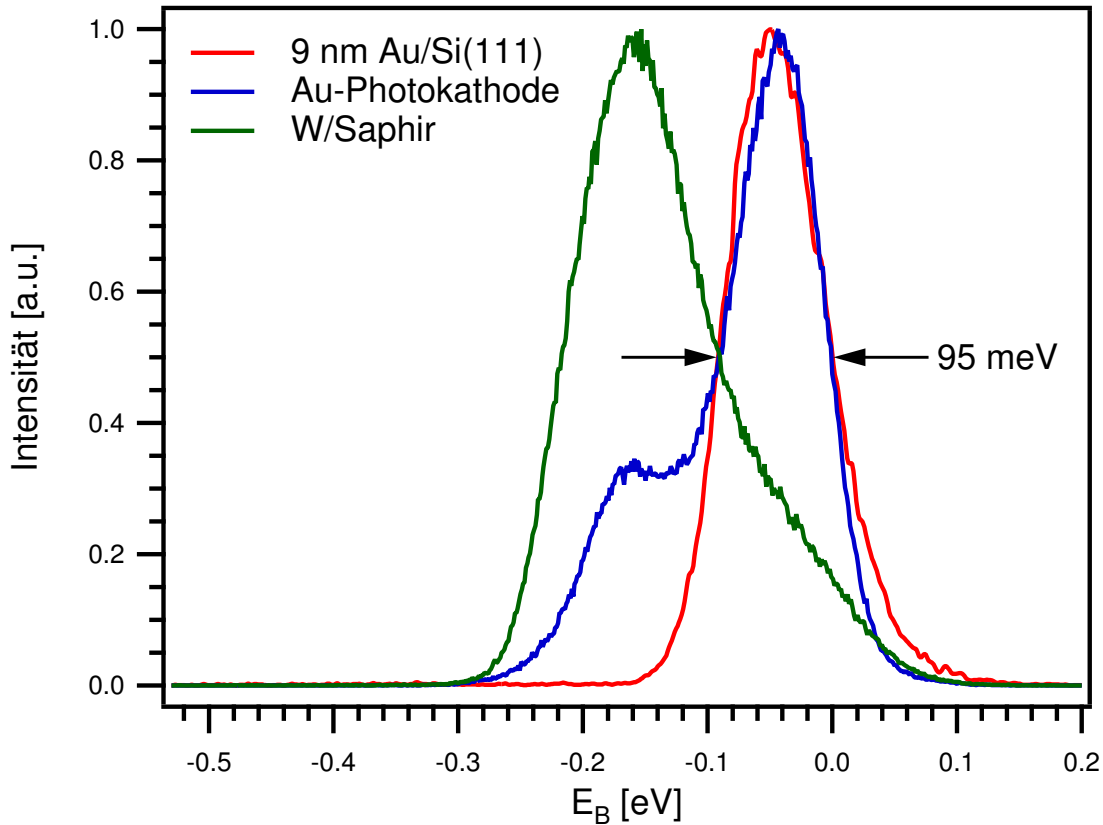
Die Zählrate  $N(t_{\text{Drift}})$  muss mit dem Faktor  $(t_{\text{Drift}})^3/ml_{\text{Drift}}^2$  gewichtet werden, um zu berücksichtigen, dass die Driftzeit quadratisch in die kinetische Energie eingeht. Die Tatsache, dass die kinetische Energie der Elektronen auf der kurzen Strecke zwischen der Probenoberfläche und dem Inneren des Mu-Metallzylinders bei unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe und des graphitierten Mu-Metallzylinders von der gemessenen abweicht, wird hierbei ebenfalls vernachlässigt. Die Bindungsenergie  $E_B$ , bezogen auf das gemeinsame Fermi-niveau von Probe und Detektor, folgt dann aus der Energiebilanz

$$h\nu = E_B + \Phi_{\text{Detektor}} + E_{\text{kin}} - eU_{\text{bias}} \quad (3.7)$$

In Abb. 3.12 sind drei Energiespektren dargestellt, die bei Beleuchtung der Probe mit UV-Laserpulsen mit einer Photonenenergie von 4.65 eV aufgenommen wurden. Während die rote Kurve das Emissionsspektrum eines 9 nm dicken Au-Films zeigt, der auf das Si(111)-Substrat aufgedampft wurde, stammen die grüne und die blaue Kurve von einem Experiment mit einer Saphir-Photokathode. Die Messwerte wurden auf die jeweils maximale Zählrate normiert, um den Vergleich der Kurven zu erleichtern. Die grüne Kurve wurde vor Aufdampfen des Au-Films aufgenommen, sie zeigt das Emissionsspektrum des 2 nm dünnen W-Films. Die blaue Kurve stammt von derselben Photokathode nach Aufdampfen eines etwa 7 nm dicken Au-Films *in situ*.<sup>7</sup> Da das kleinere Maximum der blauen Kurve mit dem Maximum der grünen Kurve bei einer Bindungsenergie von 0.16 eV zusammenfällt, kann geschlossen werden, dass der 7 nm dicke Au-Film noch

<sup>7</sup>Die Dicke der Au-Films wurde in diesen Experimenten anhand der Frequenzänderung eines Schwingquarzes bestimmt und nicht zusätzlich durch eine mikroskopische Technik überprüft.





**Abb. 3.12.:** Flugzeitspektren (*Time of flight*, TOF)) zeigen, dass die Energieverteilung der erzeugten Photoelektronen unmittelbar nach Emission aus der Photokathode eine Breite von weniger als 0.1 eV besitzt.

nicht vollständig geschlossen war, so dass einzelne kleine Flächen oder Cluster noch das Emissionsspektrum des unter dem Au befindlichen W-Films zeigen. Das größere Maximum der blauen Kurve ist hingegen dem Au-Film zuzuschreiben. Es hat, ebenso wie das Emissionsspektrum des auf Si(111) aufgedampften Au-Filmes, eine Halbwertsbreite von etwa 95 meV.<sup>8</sup>

Angesichts der Tatsache, dass die bislang veröffentlichten Werte der Austrittsarbeit dicker Au-Filme und Au-Einkristalle im Bereich  $\Phi_{\text{Au}} = 4.9 \dots 5.4$  eV lagen [127, 45, 185, 201], wäre zu erwarten gewesen, dass mit Photonenenergien von nur 4.65 eV gar

<sup>8</sup>Die Spektren des Saphirsubstrates waren gegenüber dem der Si-Probe zunächst um etwa 0.28 eV zu kleineren kinetischen Energien verschoben. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die Experimente in einem zeitlichen Abstand von beinahe zwei Jahren stattfanden. Während dieser Zeit wurde das TOF-Experiment mehrfach belüftet und vom ursprünglichen Standort in Essen nach Duisburg gebracht, wobei sich eine Änderung der Detektor-Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{Detektor}}$  ergeben haben könnte. Die beiden Spektren der Photokathode wurde daher bzgl. der Bindungsenergie so verschoben, dass die Flanken der roten und der blauen Kurve bei hohen kinetischen Energien übereinander liegen:  $I/I_{\text{max}} = 0.5$  bei  $E_B = 0$  eV. Die grüne und die blaue Kurve wurden nicht gegeneinander verschoben. Dieses Vorgehen läßt die wesentliche Zielstellung der Experimente, die Breite der Energieverteilung der Photoelektronen zu bestimmen, unberührt.

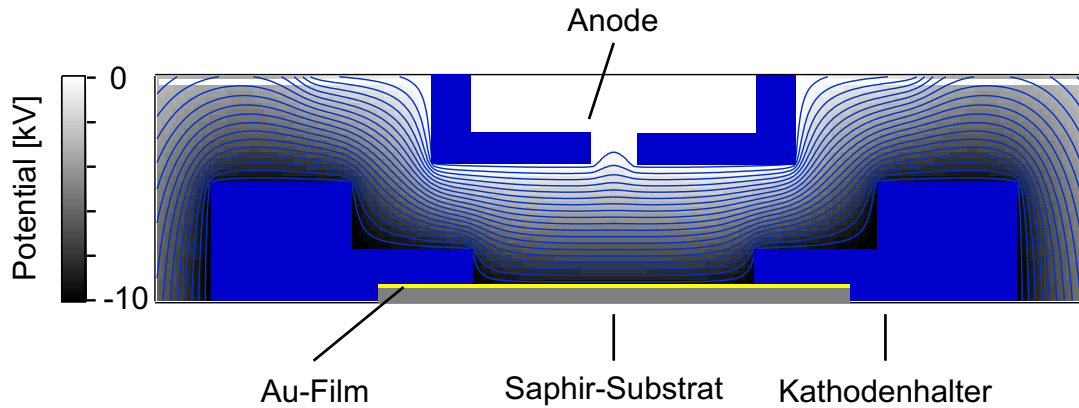
keine Elektronen in einem Einphotonen-Prozess ausgelöst werden können. Die in den TOF-Experimenten gemessenen kinetischen Energien lassen sich angesichts der in etwa bekannten Austrittsarbeit der Graphitschicht ( $\Phi_{\text{Graphit}} = 4.3 \dots 4.8 \text{ eV}$  [133]) eindeutig auf eine Anregung mit 4.65 eV zurückführen. Wären die detektierten Elektronen durch Multiphotonenanregung, z.B.  $2 \times 3.1 \text{ eV}$ , aus dem Film ausgelöst worden, müsste die maximale kinetische Energie um einen Betrag von etwa 1.55 eV höher sein. Da dies nicht beobachtet wird, lautet die Interpretation der Messergebnisse, dass nur Einphotonen-Prozesse mit einer Anregungsenergie von 4.65 eV auftreten, die Elektronen nahe der Fermikante aus dem Au-Film auslösen. Die Austrittsarbeit der 7 bzw. 9 nm dünnen Au-Filme beträgt – abweichend vom Volumenmaterial – nur etwa 4.5 eV. Der Effekt der Austrittsarbeitserniedrigung ist bei dünnen Au-Filmen bereits zuvor von *Tsang et al.* beschrieben worden, die bei einer Au-Schichtdicke von 45 nm auf einem Glassubstrat eine Austrittsarbeit von nur 3.8 eV beobachtet haben [182]. Die Ursache für die quantitative Abweichung von dem hier gefundenen Wert ist im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht worden. Da eine Vielzahl von Effekten, u.a. eine Verunreinigung der Oberfläche mit Adsorbaten oder unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten, zu einer Änderung der Austrittsarbeit bei dünnen Filmen führen können, wäre dies mit erheblichem Aufwand verbunden. Um außerdem sicherzustellen, dass das Spektrum nicht durch eine hohe Anzahl von ausgelösten Photoelektronen, d.h. durch Raumladungseffekte verfälscht war, wurden TOF-Spektren mit unterschiedlichen Laserintensitäten aufgenommen. Dies führte zu keiner Änderung des Spektrums, d.h. die oben gezeigten Spektren waren nicht durch Raumladungseffekte verfälscht.

Das – im Hinblick auf die Anwendung der Au-Filme in der ps-Elektronenkanone – wesentliche Resultat der TOF-Experimente ist die geringe Breite der Energieverteilung von weniger als 100 meV. Dieses Ergebnis ist auf die Transmissionsgeometrie der ps-Elektronenkanone übertragbar: inelastische Streuprozesse der angeregten Elektronen werden entweder zu einer reinen Umverteilung der Elektronen innerhalb der Verteilung oder – im Falle größerer Energieverluste beim Stoßprozess – zu einer Verringerung der emittierten Elektronen führen.

Die Ergebnisse der in Abb. 3.8, Abb. 3.11 und Abb. 3.12 dargestellten Messungen können somit folgendermaßen zusammengefasst werden: Durch das Aufbringen einer 2 nm dünnen W-Haftschrift und dicker Kontaktflächen auf ein Saphirsubstrat und anschließendes Bedampfen dieser vorstrukturierten Photokathode mit einem 10 nm dicken Au-Film wurden Photokathoden hergestellt, die eine maximale Elektronenausbeute erzielen, wenn sie von hinten mit UV-Licht bestrahlt werden. Die Elektronen werden dabei homogen aus dem gesamten beleuchteten Bereich der Photokathode ausgelöst. Sie weisen eine sehr schmale Energieverteilung von nur 100 meV Breite auf, was die Erzeugung besonders kurzer Elektronenpulse erleichtert. Die langfristige Stabilität dieser Photokathoden wird durch die Tatsache belegt, dass eine derart präparierten Photokathoden für mehr als zwei Jahre ohne erkennbare Degradation im hier beschriebenen UED-Aufbau verwendet wurde.

### 3.3.2. Simulation der Elektronenoptik

Zum besseren Verständnis der Abbildungseigenschaften der ps-Elektronenkanone und der zeitlichen Verbreiterung der Elektronenpulse wurden Computersimulationen durch-

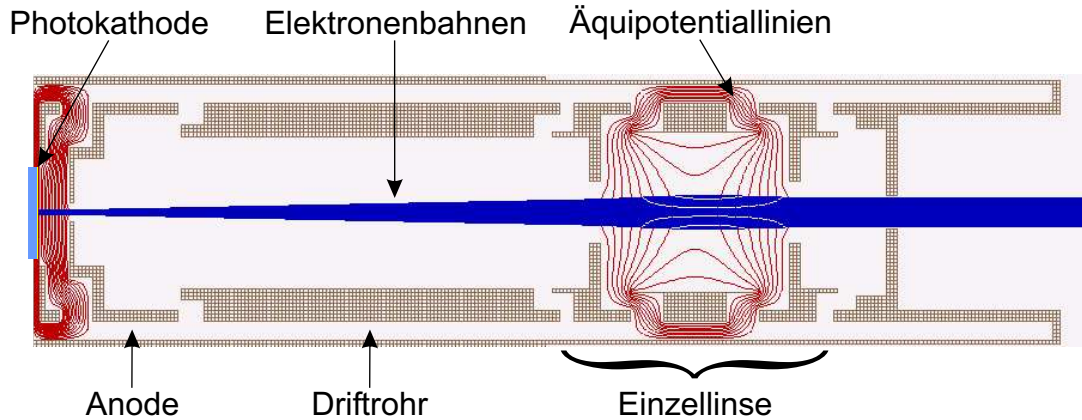


**Abb. 3.13.:** Aufgrund eines Felddurchgriffes von der Beschleunigungsstrecke in den Innenraum des Driftrohres kommt es zu einer Verbiegung der Äquipotentiallinien in der Nähe der Anodenöffnung. Die daraus resultierende Radialkomponente des elektrischen Feldes führt zur Defokussierung des Elektronenstrahls.

geführt, mit denen die optimale Fokusspannung, die Auswirkungen der Modifikation von Kathodenhalter und Anode, sowie die Laufzeiten der Elektronen auf unterschiedlichen Trajektorien untersucht werden sollten. Dabei wurden sowohl ein kommerziell erhältliches Programm – SIMION – als auch die Weiterentwicklung eines bereits vorhandenen Codes zur Lösung der Poisson-Gleichung verwendet [203]. Letzterer bestimmt die Lösung einer *Finite Elemente*-Formulierung der Poisson-Gleichung mit der Methode der *sukzessiven Überrelaxation* (*successive over-relaxation*, SOR) [38, 154]. In den SIMION-Simulationen wurde mit einem ähnlichen Ansatz zunächst das elektrostatische Potential bestimmt, das dann als Ausgangspunkt für die Berechnung der Elektronenbahnen zu verschiedenen Startparametern diente.

In Abb. 3.13 ist die räumliche Variation des elektrischen Potentials zwischen Photokathode und Anode dargestellt. Die Äquipotentiallinien verlaufen zunächst parallel zur Photokathodenoberfläche, so dass das Extraktionsfeld parallel zur optischen Achse orientiert ist. Mit zunehmender Nähe zur Anodenöffnung kommt es jedoch zu einer Krümmung der Äquipotentiallinien, die auf den Durchgriff des elektrischen Feldes aus dem Beschleunigungsbereich zwischen Photokathode und Anode in den weitgehend feldfreien Innenraum des Driftrohres zurückzuführen ist. Damit bekommt das elektrische Feld eine Radialkomponente, die senkrecht zur optischen Achse gerichtet ist und damit zur Defokussierung des Elektronenstrahls führt. Weitere Simulationen zeigten, dass der Felddurchgriff bei kleineren Öffnungen weniger stark ausgeprägt ist. Der Einsatz eines feinmaschigen Gitters anstelle der verwendeten Anodenblende (Aperturdurchmesser 1 mm) würde zu einer deutlichen Verringerung des Divergenzwinkels führen. Dem stehen jedoch als Nachteile eine verringerte Transmission und die Gefahr von elektrischen Überschlüssen aufgrund der Feldstärkeüberhöhung an den Kanten der Gitterstege entgegen.

In den SIMION-Simulationen zeigte sich, dass nur Elektronen, die mit einem Abstand



**Abb. 3.14.:** Simulation der Elektronentrajektorien mit SIMION. Die rot eingezeichneten Äquipotentiallinien in der Beschleunigungsstrecke und der Einzellinse verdeutlichen den Einfluss von Beschleunigungs- und Fokusspannung. Der übrige Raum ist feldfrei.

von maximal  $150\ \mu\text{m}$  von der optischen Achse starten, die Kanone auch tatsächlich verlassen können. Alle anderen Elektronen treffen auf eine der Blenden im Strahlengang – d.h. die Anode, eine der äußeren Elektroden der Einzellinse oder die Austrittsblende – und werden dabei entweder absorbiert oder aus dem Strahl gestreut. Da der Durchmesser der UV-Laserpulse deutlich größer als  $300\ \mu\text{m}$  ist, trägt somit nur der zentrale Teil des Laserflecks zur Erzeugung von Photoelektronen bei, die die Kanone auch tatsächlich verlassen können. Der durch den Felddurchgriff hervorgerufene volle Öffnungswinkel eines Strahl mit einem Anfangsdurchmesser von  $300\ \mu\text{m}$  beträgt  $2.3^\circ$  bei einer Beschleunigungsspannung von  $10\ \text{kV}$ .

Zur Kompensation der Strahldivergenz müssen die Elektronen mit einer geeigneten Linse auf den Detektor fokussiert werden. Im vorliegenden Fall wird dazu eine elektrostatische *Einzellinse* verwendet, die wie in Abb. 3.6 und Abb. 3.14 zu erkennen ist, aus einer symmetrischen Anordnung von drei Elektroden besteht [62]. Die beiden äußeren Elektroden werden auf Massepotential, die innere auf ein negatives Potential gelegt, so dass sich die potentielle Energie der Elektronen erhöht, wenn sie sich der mittleren Elektrode in radialer Richtung nähern. Dabei werden sie abgebremst und durch die Radialkomponente des elektrischen Feldes zur optischen Achse hin abgelenkt.

Aus Abb. 3.14 ist ersichtlich, dass Elektronen, die sich am äußeren Rand des Strahlenbündels bewegen, einen längeren Weg zurücklegen müssen als solche, die sich entlang der Symmetrieachse bewegen. Sie werden darüber hinaus in der Linse stärker abgebremst als die Elektronen auf der Achse, da sie auf ihrer Bahn ein Gebiet mit höherer potentieller Energie durchlaufen. Die beiden Effekte – Abbremsung und unterschiedlich lange Trajektorien – addieren sich, und es kommt zu einer Laufzeitdifferenz zwischen Elektronen, die unter unterschiedlich großem Winkel oder Abstand zur optischen Achse in die Einzellinse eingetreten sind. Die Größe der Laufzeitdifferenz wird im Zusammenhang mit der erreichbaren Zeitauflösung der ps-Elektronenkanone diskutiert.

Aufgrund der Symmetrie der Linse sind in der paraxialen Näherung Gegenstandsweite und Brennweite identisch. In Abb. 3.14 ist jedoch zu erkennen, dass dies im vorliegenden Fall nicht gilt: die Winkel zur optischen Achse sind zu groß, um die paraxiale Näherung anzuwenden, die Gegenstandsweite ist größer als die Brennweite.

Der experimentell bestimmte Wert der Linsenspannung, die für einen optimalen Fokus auf dem *Microchannel Plate* erforderlich ist, liegt bei 58 % der Beschleunigungsspannung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in den SIMION-Simulationen ermittelten Wert von 60 %.

## 3.4. Lasersystem und Pump-Probe-Aufbau

### 3.4.1. Das fs-Lasersystem

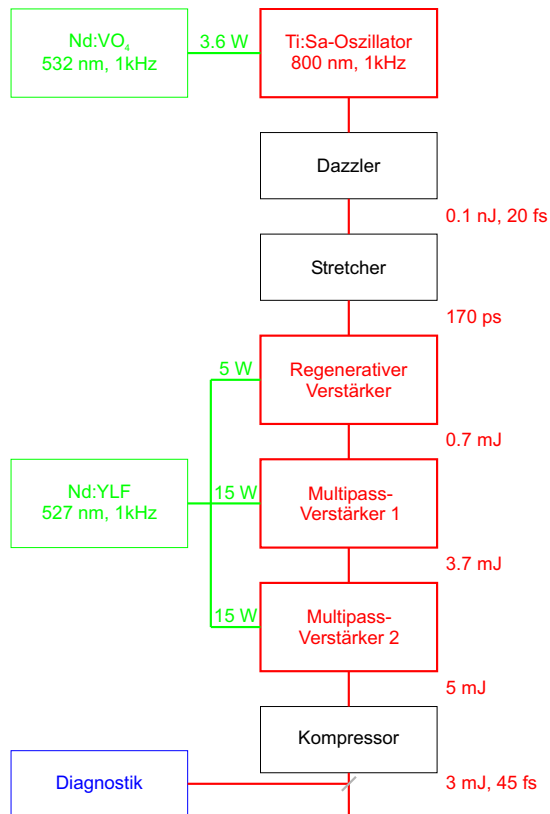
Zur Erzeugung von fs-Laserpulsen wird in der Regel der Ansatz der *Modenkopplung* (*mode-locking*) gewählt. Dazu werden möglichst viele Resonatormoden zu einem Zeitpunkt  $t_0$  phasengleich überlagert. Analog zur räumlichen Vielstrahlinterferenz am Gitter entsteht dabei ein besonders kurzer, intensiver Laserpuls, dessen Länge und Intensität durch die Anzahl der beteiligten Moden bestimmt wird. Aus diesem Grund ist ein breites Emissionsspektrum des Laserkristalls Voraussetzung für die Erzeugung ultrakurzer Pulse [91, 184, 175].

Dieses liegt insbesondere bei den im Jahre 1982 als Lasermedium eingeführten Ti-dotierten Saphir-Kristallen vor. Sie zeichnen sich durch ein Emissionsspektrum mit einer Breite von etwa 400 nm (670-1070 nm) und einen maximalen Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bei 795 nm aus. Das Absorptionsvermögen der Kristalle ist für Wellenlängen im Bereich von 450-600 nm besonders hoch, so dass sie durch Nd:YLF oder Nd:VO<sub>4</sub>-Laser, die bei einer Wellenlänge von etwa 530 nm emittieren, effizient gepumpt werden können. Der Wirtskristall Saphir weist zudem eine hohe mechanische Belastbarkeit und vor allem eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit auf [107].

Um aus Resonatormoden mit zunächst fluktuierenden Phasenlagen einen kurzen Puls zu erzeugen, in dem die Moden phasenrichtig überlagert sind, wird in der Regel der Kerr-Linsen-Effekt ausgenutzt (daher *Kerr lens mode-locking*, KLM) [184, 175]: Bei sehr hohen Feldstärken wird der Brechungsindex des Lasermediums intensitätsabhängig:  $n(I) = n_0 + n_2 I$  mit  $n_2 \approx 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ . Durch den erhöhten Brechungsindex werden die intensiven Anteile im Zentrum des Laserpulses stärker fokussiert als die weniger intensiven Randbereiche (*Selbstfokussierung*). Da es bei der phasengleichen Überlagerung von Moden, wie oben erläutert, zu einer besonders hohen Intensität kommt, werden diese vom Laserkristall fokussiert. Durch Einfügen einer Blende an einer geeigneten Stelle hinter dem Kristall kann dann ein räumlicher Filter realisiert werden, der nur den modengekoppelten Teilstrahl transmittiert, während alle anderen Anteile aufgrund ihrer geringen Intensität weniger stark fokussiert und daher von der Blende abgeschnitten werden. Bereits nach wenigen Umläufen wird damit erreicht, dass nur noch ein intensiver, aus phasengleich überlagerten Moden zusammengesetzter Puls im Resonator umläuft und verstärkt wird.

Die als Ergebnis der Modenkopplung entstandenen kurzen Pulse können als Eingangspulse für einen (ggf. mehrstufigen) Verstärkungsprozess verwendet werden, in des-

sen Verlauf ihre Intensität um ein Vielfaches anwächst, ohne dass dabei die Pulslänge wesentlich zunimmt. Dazu wird ein Verfahren angewandt, dass Ende der 80er Jahre von *Gérard Mourou* eingeführt wurde. Es ist als *chirped pulse amplification* (CPA) bekannt [107].<sup>9</sup> Würden die kurzen Pulse ohne weitere Vorkehrungen in einem Lasermedium verstärkt, käme es aufgrund der durch die Selbstfokussierung bewirkten extrem hohen Feldstärken zu einer Zerstörung des Kristalls und der Spiegel. Der Laserpuls wird daher vor dem Eintritt in die Verstärkerstufen zeitlich gestreckt, so dass die Spitzenintensität im Lasermedium nie so hoch wird, dass es zur Selbstfokussierung kommt. Der zeitlich gestreckte Puls wird dann verstärkt und nach dem Auskoppeln aus der Verstärkerstufe wieder zeitlich rekomprimiert. Das Strecken und Komprimieren der Laserpulse wird über geeignete Anordnungen von je zwei Gittern realisiert, den *Stretcher* und den *Kompressor*.



**Abb. 3.15.:** Schema des verwendeten Lasersystems zur Erzeugung von fs-IR-Laserpulsen nach dem Prinzip der *chirped pulse amplification*. Ein Ti:Saphir-Oszillator erzeugt zunächst einen kurzen Laserpuls mit einer Dauer von nur 20 fs. Dieser Puls wird dann im *Stretcher* zeitlich auseinandergezogen und durchläuft mehrere hintereinander geschaltete Verstärkerstufen. Zuletzt wird der verstärkte Laserpuls im Kompressor wieder zeitlich komprimiert, so dass ein Laserpuls mit einer Dauer von etwa 45 fs und einer Wellenlänge von 800 nm resultiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten fs-Laserpulse wurden in einem Ti:Saphir-Lasersystem der Arbeitsgruppe von Prof. von der Linde an der Universität Essen erzeugt. Es liefert Laserpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Dauer von 40-50 fs und einer Energie von bis zu 3 mJ/Puls, die nach dem in Abb. 3.15 gezeigten Schema erzeugt werden.

In einem Nd:VO<sub>4</sub>-Laser-gepumpten Ti:Saphir-Oszillator werden zunächst fs-Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm erzeugt, die eine Pulslänge von 20 fs bei einer Energie von 0.1 nJ/Puls aufweisen. In einem Stretcher werden die Pulse auf eine Dauer von 170 ps gestreckt, bevor sie durch drei Verstärkerstufen, die von Nd:YLF-Laserns

<sup>9</sup>*Gérard Mourou* ist nicht nur der Erfinder der CPA, er hat auch als Erster ein zeitaufgelöstes Elektronenbeugungsexperiment nach dem Pump-Probe-Prinzip durchgeführt [134]. Die Elektronenkanone wurde dabei aus einer *streak camera* entnommen, die ursprünglich zur Messung von Laser-Pulsdauern diente.

gepumpt werden, um einen Faktor von etwa  $10^7$  verstärkt werden. Die verstärkten Pulse werden danach durch einen Gitterkompressor wieder auf Pulsdauern von 40-50 fs komprimiert. Die erreichbare Pulsenergie liegt dann bei bis zu 3 mJ.<sup>10</sup> Mit Hilfe der FROG-Technik (*frequency-resolved optical gating* [13]) wird während des Betriebs die Pulsdauer bestimmt. Darüber hinaus kann aus dem FROG-Signal eine eventuell vorhandene zeitliche Verschiebung der unterschiedlichen Frequenzkomponenten im Puls (*chirp*) bestimmt werden, die durch die Dispersion in den verwendeten Medien (Linsen, Laserkristalle, etc.) entstehen kann. Zur Kompensation dieser Dispersionseffekte befindet sich zwischen dem Ti:Saphir-Oszillator und dem Stretcher ein akusto-optischer Modulator (*Dazzler*), mit dessen Hilfe dem Laserpuls kontrolliert ein Chirp aufgeprägt werden kann, der den Einfluss der Dispersion in den optischen Bauelementen wieder aufhebt. Der Dazzler kam im Zuge dieser Arbeit nicht zum Einsatz.

### 3.4.2. Der Pump-Probe-Aufbau

In Abb. 3.16 ist der Aufbau des Pump-Probe-Experimentes gezeigt. Der am linken unteren Rand der Darstellung einlaufende, p-polarisierte<sup>11</sup> fs-IR-Laserpuls (Wellenlänge 800 nm) wird mit einem Au-Spiegel (M1) auf einen Strahlteiler (BS) mit 20 % Reflektivität und 80 % Transmission reflektiert. Der intensivere Teilstrahl wird zur Anregung der Probenoberfläche verwendet (Pump), der weniger intensive durch Frequenzverdreifung in UV-Licht konvertiert, mit dem in der ps-Elektronenkanone durch Photoemission ein Elektronenpaket generiert wird (Probe).

Nach der Reflexion des Probe-Strahls an einem dielektrischen Spiegel (M2, 800 nm, Einfallswinkel  $45^\circ$ ) wird der Strahldurchmesser in einem Galilei-Teleskop, bestehend aus der Sammellinse L1 ( $f_1 = 200$  mm) und der Zerstreuungslinse L2 ( $f_2 = -100$  mm), halbiert. Zur Änderung des Strahldurchmessers werden Galilei-Teleskope eingesetzt, weil sie – im Gegensatz zum Kepler-Teleskop – keinen Brennpunkt zwischen den Linsen aufweisen, in dem es aufgrund der hohen Lichtintensität zu einem Feldstärkedurchbruch kommen könnte. Die mit der Verkleinerung des Strahldurchmessers verbundene Intensitätsvervierfachung ermöglicht eine wesentlich effizientere Frequenzkonversion in den optisch nichtlinearen Kristallen BBO1 und BBO2, zwei je 0.3 mm dicken  $\beta$ -Barium-Borat-Kristallen (BBO). Im ersten BBO-Kristall wird durch Frequenzverdoppelung (*Second Harmonic Generation*, SHG) die zweite Harmonische der Grundwellenlänge von 800 nm gebildet. Zur effizienten Realisierung der SHG ist der erste BBO-Kristall so geschnitten, dass es zu einer Typ I-Phasenanpassung kommt: die Phasengeschwindigkeiten der p-polarisierten Grundwelle und der s-polarisierten zweiten Harmonischen sind gleich groß, so dass p-polarisiertes Licht mit 800 nm Wellenlänge und s-polarisiertes Licht mit 400 nm Wellenlänge vom ersten BBO-Kristall abgestrahlt werden. Der zweite BBO-Kristall ist so orientiert, dass eine Typ II-Phasenanpassung bei der Summenfrequenzerzeugung (*Sum Frequency Generation*, SFG) von p-polarisierten 800 nm- und s-polarisierten 400 nm-Photonen realisiert wird. Neben den beiden eingestrahnten Wellenlängen, die ihre Polarisation beibehalten, wird im zweiten BBO-Kristall auch s-polarisiertes Licht mit einer Wellenlänge von 266 nm erzeugt. Dieses wird über drei weitere dielektrische Spiegel

<sup>10</sup>Stand: Januar 2005

<sup>11</sup>Beim p-polarisierten Strahl ist (in diesem Aufbau) der Vektor des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche des Lasertisches orientiert, beim s-polarisierten Strahl senkrecht dazu.

(266 nm, Einfallswinkel  $45^\circ$ ) in die ps-Elektronenkanone eingekoppelt. Die Spiegel wirken dabei als Filter für das noch vorhandene Licht mit Wellenlängen von 400 nm und 800 nm, von dem an jedem 266 nm-Spiegel nur wenige Prozent reflektiert werden.<sup>12</sup> Die Blenden B2 und B3 dienen zur Justage des IR-Laserstrahls bei der Frequenzverdreifung, die Blenden B4 und B5 erleichtern die Grobjustage des UV-Laserstrahls beim Einfädeln in die Elektronenkanone. Der Pump-Strahl wird nach der Transmission durch den Strahlteiler (BS) über dielektrische Spiegel (M6-M9, 800 nm, Einfallswinkel  $45^\circ$ ) in ein Galilei-Teleskop (L3,  $f = 100$  mm und L4,  $f = -50$  mm) gelenkt, in dem der Strahldurchmesser halbiert wird. Dies dient nicht nur der Erhöhung der Pump-Intensität, sondern erleichtert durch die größere Kompaktheit des Pump-Strahls auch den Aufbau der folgenden Komponenten. Über die Spiegel M10 und M11 wird der Strahl in die Verzögerungsstrecke eingekoppelt, deren Länge durch die Position der Spiegel M12 und M13 eingestellt werden kann. Diese sind auf einem Verschiebetisch (Linearachse „Pico Mini“, Fa. Laser 2000) montiert, der über einen Schrittmotor (SM) verfahren werden kann. Die Spiegel M7, M10 und M11 werden mit Hilfe der Blenden B6-B8 so eingestellt, dass der Pump-Strahl parallel zur Bewegungsrichtung des Verschiebetisches verläuft, damit der Strahl am Ausgang der Verzögerungsstrecke nicht wandert, wenn die Spiegel M12/M13 bewegt werden. Über den Spiegel M14 wird der Strahl weiter auf eine  $\lambda/2$ -Platte (LHP, Quarzkristall, *zero-order*) reflektiert, mit der die Polarisationsrichtung aus der ursprünglichen p-Polarisation in eine beliebige andere Polarisationsrichtung gedreht werden kann. Der Strahl trifft dann unter dem Brewster-Winkel auf einen Dünnschichtpolarisator (TFP), durch den nur der p-polarisierte Anteil des Lichtes transmittiert wird, der s-polarisierte Teil wird reflektiert. Durch die Kombination aus  $\lambda/2$ -Platte und Dünnschichtpolarisator ist somit die Intensität des Pump-Strahls einstellbar. Zur Kontrolle des Strahlprofils wird unmittelbar vor dem Eintritt in die UHV-Kammer ein geringer Anteil des Pump-Strahls durch Reflexion an einer 1 mm dicken Glasplatte (Gl) auf einen Schirm mit Millimeterskala (Sch) abgebildet und mit einer CCD-Kamera (CCD1) aufgenommen. Der Durchmesser des Pumpstrahls auf der Probe betrug etwa 4 mm. Um automatisch gleichzeitig Beugungsbilder mit und ohne Pump-Strahl aufnehmen zu können, befindet sich im Pump-Strahl ein elektronischer Shutter (Sht), der über den Messrechner geöffnet und geschlossen werden kann.

### 3.5. Durchführung der UED-Experimente

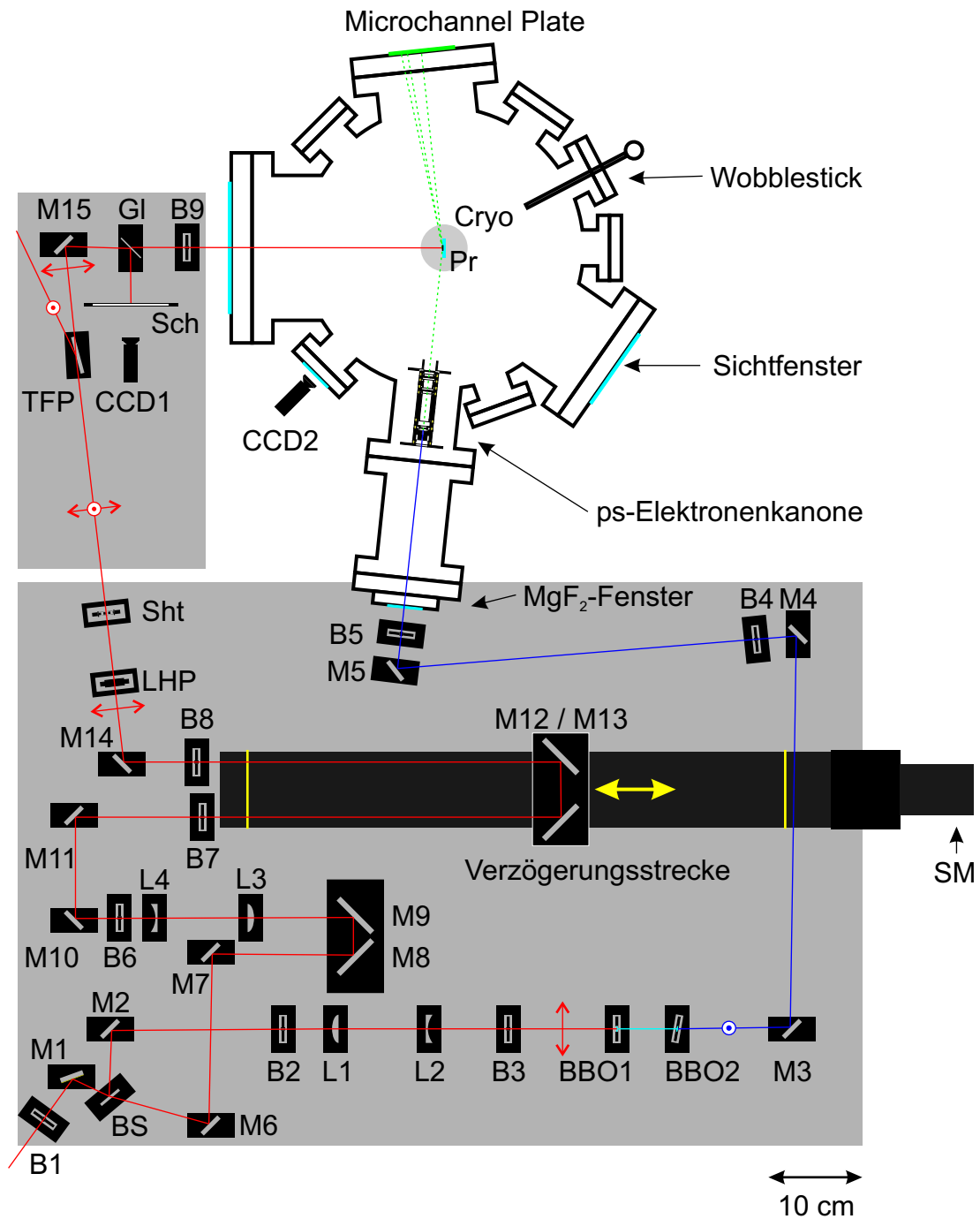
Während der ersten Versuche, ein Pump-Probe-Experiment durchzuführen, zeigte sich eine erhebliche Zunahme der MCP-Zählrate bei Beleuchtung der Probe mit dem IR-Pump-Puls. Anfängliche Versuche, das vermeintliche „Streulicht“ durch besseres Justieren des Pumpstrahls und Drehen der Probe zu beseitigen, waren nicht erfolgreich. Ein entsprechendes Beugungsbild mit Pump-Puls ist in Abb. 3.17(a) dargestellt.

Um zu überprüfen, ob es sich bei den detektierten Teilchen um vom Pump-Puls aus-

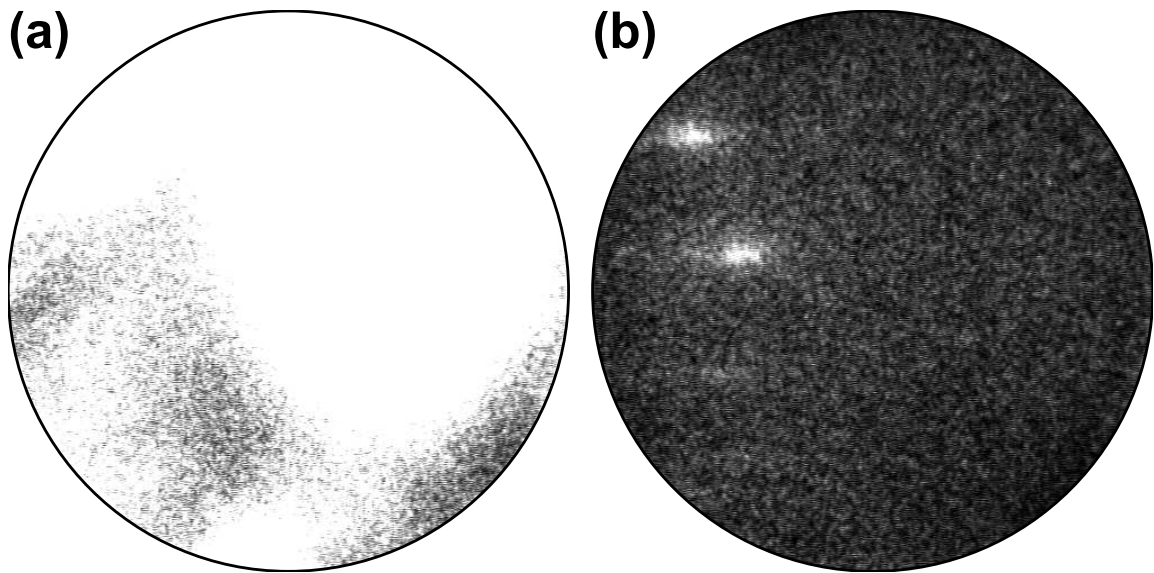
---

<sup>12</sup>Verwendet man statt der dielektrischen Spiegel Al-Spiegel, mit einer hohen Reflektivität für 400 nm- und 800 nm-Licht, beobachtet man eine erheblich gesteigerte Elektronenausbeute und stark verbreiterte Beugungsreflexe [67]. Dies ist auf die Erzeugung von Photoelektronen in Multiphotonenprozessen zurückzuführen. Durch die hohe Stromdichte kommt es zu einer erhöhten Strahldivergenz und damit zur Verbreiterung der Beugungsreflexe.





**Abb. 3.16.:** Anordnung der optischen Komponenten zur Realisierung der UV-Laserpulse und zur Erzeugung zeitverzögerter IR-Pump-Pulse



**Abb. 3.17.:** Im direkten Vergleich zweier Beugungsbilder mit und ohne eine an das MCP angelegte Gegenspannung sieht man den dominierenden Einfluss der vom Pumpuls erzeugten Photoelektronen.

gelöste Photoelektronen handelt, wurde die Erdung der zur Vakuumkammer zeigenden Seite des MCP aufgehoben und stattdessen ein negatives Potential von -19 V angelegt. Danach war das zuvor ohne Pump-Puls eingestellte RHEED-Bild wieder deutlich erkennbar. Die zusätzliche Zählrate war also auf Photoelektronen zurückzuführen, die durch eine geringe Gegenspannung unterdrückt werden konnten.

Obwohl die Austrittsarbeit von Bi 4.25 eV beträgt (für Volumenmaterial, [100]), ist die Intensität des Pumpstrahls hoch genug, um in einem Multiphotonen-Prozess so viele Elektronen an der Probenoberfläche auszulösen, dass das Beugungsbild erheblich überstrahlt wird, wie der Vergleich von Abb. 3.17(a) und (b) zeigt. Der Einfluss der Gegenspannung auf den Elektronenstrahl ist vernachlässigbar, da die als Sonden verwendeten Elektronen eine kinetische Energie von einigen keV haben.

Eine weitere Herausforderung bestand in der Herstellung sowohl des zeitlichen als auch des räumlichen Überlapps zwischen Pump- und Probe-Puls. Zur groben Überprüfung der realisierbaren minimalen und maximalen Verzögerungszeiten wurden die geometrischen Weglängen gemessen, die von Pump- und Probe-Puls vom Strahlteiler ausgehend zurückgelegt werden müssen. Zudem wurde die Strecke von der Photokathode bis zur Kammermitte bestimmt (etwa 185 mm), um die Flugzeit der Elektronen berechnen zu können. Somit konnte abgeschätzt werden, bei welcher Position des Verschiebetisches es zum zeitlichen Überlapp zwischen dem Auftreffen des Laser-Pump- und des Elektronen-Probe-Pulses kommen würde, so dass der weitere Schwerpunkt auf das Herstellen des räumlichen Überlapps gelegt werden konnte. Dieser wurde realisiert, indem durch Fokussierung des Pump-Strahls auf die saubere Si-Oberfläche eine Materialablation bewirkt wurde. Die Probe wurde währenddessen unter dem Laserfokus bewegt, um einen horizontalen Strich von der Probe abzutragen. In dem durch die Ablation modifizierten

Bereich war das Kristallgitter so stark gestört, dass es kein erkennbares Beugungsbild mehr zeigte. Um den Laser-Pump- und den Elektronen-Probe-Puls zur Deckung zu bringen, wurde dann zunächst die Probe in z-Richtung verfahren, bis der Elektronenstrahl auf die gestörte Fläche traf und das Beugungsbild verschwand. Dann wurde mit einer CCD-Kamera (CCD2), mit der das Innere der UHV-Kammer gefahrlos durch ein Vakuumfenster beobachtet werden konnte, die Lage des Pump-Strahls eingestellt. Dabei wurde dieser zunächst in horizontaler Richtung auf der Probe zentriert. Danach wurde die vertikale Position so eingestellt, dass das mit der CCD-Kamera detektierte Streulicht maximale Intensität aufwies. Da die glatte Si-Probe wie ein Spiegel wirkt, konnte die Streuung des Pump-Pulses nur auf die bei der Ablation hervorgerufene Oberflächenrauigkeit zurückzuführen sein. Somit konnte sehr genau bestimmt werden, wann der Pump-Puls in der vertikalen Richtung auf den Strich traf und sich somit räumlich mit dem Elektronen-Probe-Puls überlagerte. Nachdem Laser- und Elektronenstrahl auf die beschriebene Art zur Deckung gebracht worden waren, wurde die Probe noch einmal in z-Richtung verfahren, um einen intakten Bereich der Probenoberfläche zu finden, der ein gutes Beugungsbild produzierte. Dieses Verfahren wurde routinemäßig mit sehr gutem Erfolg eingesetzt, um den räumlichen Überlapp von Pump- und Probe-Strahl herzustellen.

Zur Durchführung eines zeitaufgelösten UED-Experimentes wurden Beugungsbilder zu verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Laser-Pump- und Elektronen-Probe-Puls aufgenommen. Dazu wurde die Strecke, die der Laser-Pumppuls zurücklegen musste, durch Verfahren der Spiegel M12 und M13 auf der motorisierten *delay line* variiert (s. Abb. 3.16). Kurz vor den Endpunkten der *delay line* waren Endabschalter aufgebaut, von denen einer (in Abb. 3.16 am rechten Ende der Verzögerungsstrecke) als Ausgangspunkt (*home*-Position) diente. In der Regel wurde die Verzögerungsstrecke ausgehend von ihrer maximalen Länge stetig verkürzt, bis die minimale Länge erreicht war. Somit war das Umkehrspiel der *delay line* von 5  $\mu\text{m}$  irrelevant. Der Endabschalter an der *home*-Position ermöglichte aber auch die Einstellung einer bereits überschrittenen Einstellung, indem der Schlitten zunächst zur exakt einstellbaren *home*-Position gefahren und von dort wieder zur gewünschten Position gebracht wurde. Abhängig von der Änderungsgeschwindigkeit der Beugungsbilder wurde die Position des Schlittens in Schritten von 0.75 mm bis 7.5 mm verändert, was zeitlichen Abständen von 5 bis 50 ps entspricht. Bei Messpunkten, die weit vom zeitlichen Überlapp zwischen Pump- und Probe-Puls entfernt waren, wurde der Abstand zwischen den Messpunkten vergrößert, um Messzeit zu sparen. In der Nähe des zeitlichen Überlappes wurde die Dichte der Messpunkte an die starke Änderung des Messsignals angepasst und ein zeitlicher Abstand von bis zu 5 ps gewählt.

Um die Beugungsbilder zu detektieren, wurden diese zunächst mit einem *Microchannel Plate* verstärkt und dann auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Der Leuchtschirm wurde dann außerhalb der Vakuumkammer mit einer gekühlten CCD-Kamera (Fa. PCO, Modell „Sensicam“) aufgenommen. Dabei wurde jedes Beugungsbild über eine Integrationszeit von typischerweise 0.8 s integriert. Mit einem in *Labview* (Fa. National Instruments) geschriebenen Messprogramm wurden jeweils 100 Teilbilder (*frames*) mit einer Belichtungszeit von 800 ms pro Teilbild aufsummiert. Bei allen Pump-Probe-

Experimenten wurde der kammerseitige Kontakt des *Microchannel Plate* mit einer Spannung von -18 V belegt, um Photoelektronen, die vom Pumpimpuls erzeugt wurden, vom *Microchannel Plate* fernzuhalten.

## 3.6. Charakterisierung der Elektronenkanone

### 3.6.1. Abschätzung der Zeitauflösung

Die in den UED-Experimenten erreichbare Zeitauflösung wird durch die Dauer der Laser- und Elektronenpulse, die Streugeometrie, d.h. die Einfallswinkel von Anrege- und Abfragepuls, sowie durch die Positioniergenauigkeit des Verschiebetisches bestimmt. Letztere wird vom Hersteller mit  $1\text{ }\mu\text{m}$  angegeben, was einer Unsicherheit von 6.7 fs bezüglich des zeitlichen Abstandes zwischen zwei aufeinander folgenden Einstellungen des Verschiebetisches entspricht. Dieser Beitrag ist ebenso wie die Dauer des Laser-Pumpimpulses (ca. 50 fs) gegenüber der Dauer des Elektronenpulses und dem Einfluss der Streugeometrie unter den vorliegenden Bedingungen vernachlässigbar.

Die Dauer des Elektronenpulses beim Erreichen der Probenoberfläche wird wiederum durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst: die Elektronen haben bereits beim Verlassen der Photokathode eine Energieverteilung<sup>13</sup> mit endlicher Breite  $\Delta E_{\text{PC}}$ , die ein Auseinanderlaufen des Pulses (*Vakuumdispersion*) bewirkt. Darüber hinaus stoßen sich die Elektronen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung untereinander ab, so dass die schnellen Elektronen, die die Pulsfront bilden, zusätzlich in Propagationsrichtung beschleunigt und die Elektronen am hinteren Ende des Pulses abgebremst werden. Dadurch nehmen sowohl die Länge<sup>14</sup> des Pulses als auch die Breite der Energieverteilung  $\Delta E$  im Laufe der Zeit immer weiter zu. Diese Phänomene werden als Raumladungseffekte (*space charge effects*, SCE) bezeichnet. Die maßgeblichen Einflussgrößen sind die Raumladungsdichte, d.h. die Anzahl  $N$  der Elektronen im Puls mit Durchmesser  $D$  und Länge  $l$ , die zurückzulegende Driftstrecke  $l_{\text{Drift}}$ , die Beschleunigungsspannung  $U$ , die Länge  $d$  der Beschleunigungsstrecke, sowie die Dauer  $\tau$  der UV-Laserpulse, durch die die Photoelektronen erzeugt werden.

Prinzipiell muss auch die Instabilität des Netzteils, das zur Beschleunigung der Elektronen verwendet wird, in die Betrachtung miteinbezogen werden. Die Ausgangsspannung unterliegt einer Schwankung von weniger als  $\pm 1\text{V}$  [135], was bei 7 keV Elektronenenergie und einer Gesamtdriftzeit von 3.73 ns (d.h. 185 mm Driftstrecke) einer Zeitdifferenz von 266 fs entspricht. Der Einfluss des Netzteils wird in Wahrheit aber deutlich geringer ausfallen, da zur Spannungsschwankung nur Frequenzen im Bereich von einigen 10-100 Hz wesentlich beitragen werden, so dass ein einzelner Elektronenpuls während seiner nur 80 ps dauernden Beschleunigungsphase einer quasi konstanten Beschleunigungsspannung unterliegt. Die Einfluss der Netzteilinstabilität auf die Elektronenpulsdauer ist also vernachlässigbar. Gleiches gilt für die *de Broglie*-Wellenlänge der unterschiedlichen Elektronenpulse ( $\Delta\lambda/\lambda = \Delta E/2E = 7 \times 10^{-5}$ ).

<sup>13</sup>Siehe dazu Abb. 3.12: die Energieverteilung der Photoelektronen hat eine volle Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM)  $\Delta E_{\text{PC}} = 0.1\text{ eV}$ . Das Subscript „PC“ kennzeichnet den Zustand unmittelbar nach der Emission aus der Photokathode.

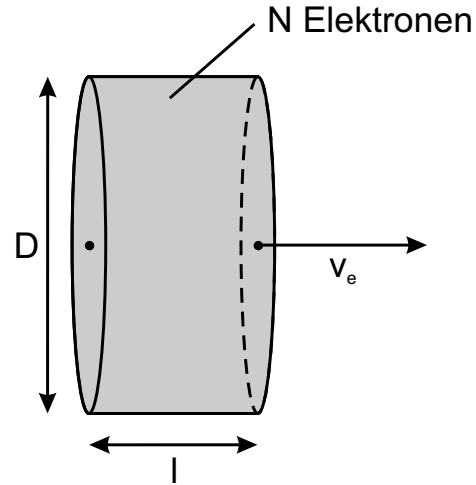
<sup>14</sup>Länge  $\leftrightarrow$  räumlich, Dauer  $\leftrightarrow$  zeitlich

Die Zunahme der Pulsdauer bis zum Erreichen der Probenoberfläche wird im Folgenden zunächst mit Hilfe eines einfachen Modells untersucht, in dem ein konstanter Durchmesser  $D$  des Elektronenpulses angenommen wird. Um geeignete Maßnahmen zur Verringerung der Pulsdauer zu identifizieren, wird der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Pulsdauer diskutiert. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der elektrostatischen Linse betrachtet. Durch die anfängliche Divergenz des Elektronenstrahls und die Fokussierung in der elektrostatischen Linse müssen die Elektronen unterschiedlich lange Trajektorien durchlaufen und besitzen dabei verschiedene Geschwindigkeiten, was zu einer weiteren Zunahme der Pulsdauer führt. Die effektive Pulsdauer beim Erreichen der Oberfläche wird durch eine geeignete Summation aller genannten Effekte ermittelt. Der Abschnitt endet mit einer Betrachtung der Streugeometrie, da diese bei den hier beschriebenen UED-Experimenten die erreichbare Zeitauflösung limitiert.

### Pulsverbreiterung durch Vakuumdispersion und Raumladungseffekte

Die Zunahme der Elektronenpulsdauer aufgrund von Raumladungseffekten kann mit Hilfe eines Modells von Qian und Elsayed-Ali und dessen Verbesserung durch Siwick *et al.* berechnet werden [155, 8]. Dabei geht man von einer Verteilung der  $N$  Photoelektronen in einem zylindrischen Volumen mit Durchmesser  $D$  und Länge  $l$  aus, die in radialer Richtung homogen und in Propagationsrichtung, d.h. entlang der optischen Achse, spiegelsymmetrisch ist (s. Abb. 3.18).

**Abb. 3.18.:** Modellierung des Elektronenpulses durch eine in Propagationsrichtung spiegelsymmetrische und in radialer Richtung homogene Verteilung von  $N$  Photoelektronen innerhalb eines zylindrischen Volumens mit Durchmesser  $D$  und Länge  $l$  ( $D \gg l$ ). Aus einer Betrachtung des ersten und letzten Elektrons (hier durch schwarze Punkte markiert) wird eine Differentialgleichung für die Entwicklung der Pulslänge  $l$  abgeleitet. Die mittlere Driftgeschwindigkeit  $v_e$  des Elektronenpulses bleibt von den Raumladungseffekten unbeeinflusst.



Vernachlässigt man den Einfluss der Raumladungseffekte während der Dauer des Laserpulses, kann die Länge  $l_{\text{PC}}$  des Elektronenpulses unmittelbar nach seiner Erzeugung aus der Laserpulsdauer  $\tau$ , der Beschleunigungsspannung  $U$ , dem Abstand zwischen Photokathode und Anode  $d$ , sowie der anfänglichen Breite der Elektronenenergieverteilung  $\Delta E_{\text{PC}}$  abgeschätzt werden:

$$l_{\text{PC}} = \underbrace{\frac{1}{2} \frac{eU}{md}}_{0.62 \text{ nm}} \tau^2 + \underbrace{\sqrt{\frac{2\Delta E_{\text{PC}}}{m}}}_{8.44 \text{ nm}} \tau = 9.06 \text{ nm} \quad (3.8)$$

Im Beispiel wurden die typischen Betriebsparameter der hier beschriebenen Kanone ( $\tau = 45$  fs,  $U = 7$  kV,  $d = 2$  mm und  $\Delta E_{\text{PC}} = 0.1$  eV) verwendet. Aufgrund der SIMION-Simulationen in Kap. 3.3.2 wird im Folgenden ein Durchmesser des Elektronenpulses von  $D = 300$   $\mu\text{m}$  angenommen, der nach Gl. 3.8 mehr als das 30000-fache der anfänglichen Pulslänge  $l_{\text{PC}}$  beträgt. Für die Anfangsphase der Propagation kann deshalb in guter Näherung eine unendlich große Ausdehnung in radialer Richtung angenommen werden, aus der folgt, dass das elektrische Feld nur in Propagationsrichtung eine nicht verschwindende Komponente aufweist. Die Feldstärke am vorderen und hinteren Ende des Elektronenpulses erhält man durch Anwendung des Gauß'schen Satzes [155]:

$$|\vec{E}| = \frac{2Ne}{\pi D^2 \epsilon_0} \quad (3.9)$$

Bezeichnet man nun die Position des ersten und letzten Elektrons mit  $z_1$  und  $z_2$ , folgt aus Gl. 3.9 – bei konstantem äußerem elektrischen Feld – die folgende Differentialgleichung für die Länge des Elektronenpulses  $l = z_1 - z_2$ :

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{d^2 z_1}{dt^2} - \frac{d^2 z_2}{dt^2} = 2 \left| \frac{e\vec{E}}{m} \right| \quad (3.10)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{4Ne^2}{m\epsilon_0\pi D^2} = \text{konst.} \quad (3.11)$$

An dieser Stelle wird die Schwäche des Modells offensichtlich: die konstant zunehmende Expansionsrate der Elektronenpulslänge widerspricht dem Energieerhaltungssatz. Dies ist eine Folge der Annahme, der Elektronenpuls sei in radialer Richtung unendlich weit ausgedehnt. Siwick *et al.* geben in [8] eine gegenüber Gl. 3.11 modifizierte Differentialgleichung an, die diesem Umstand Rechnung trägt und den endlichen Durchmesser  $D$  des Elektronenpulses berücksichtigt:

$$\frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{4Ne^2}{m\epsilon_0\pi D^2} \left( 1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + D^2}} \right) \quad (3.12)$$

Das Resultat aus Gl. 3.11 ist als Grenzfall in Gl. 3.12 enthalten: unmittelbar nach der Emission des Elektronenpulses aus der Photokathode gilt noch  $l \ll D$ , so dass der zweite Summand in der Klammer vernachlässigt werden kann. Mit zunehmender Driftzeit expandiert der Puls jedoch entlang der optischen Achse, und der Einfluss des zweiten Summanden wächst. Dieser führt zu einer Verringerung des Wertes von  $d^2 l/dt^2$ , so dass für sehr lange Propagationszeiten  $d^2 l/dt^2 = 0$  wird. Der Puls expandiert dann mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit  $dl/dt$ , die die stationäre Breite der Energieverteilung  $\Delta E$  widerspiegelt. In diesem Zustand ist die ursprünglich vorhandene potentielle Energie (hohe Raumladungsdichte) vollständig in kinetische Energie konvertiert worden. Der Energieerhaltungssatz bleibt somit gewahrt.

Das Modell von Qian und Elsayed-Ali bietet trotz seiner Schwäche gegenüber Siwicks Version einen Vorteil: man kann eine analytische Lösung für die Länge des Elektronenpulses und die Breite der Energieverteilung angeben. Dies wird im Folgenden ausgenutzt, um zunächst die Länge  $l$  und die Wachstumsrate  $dl/dt$  des Elektronenpulses am Ende der Beschleunigungsstrecke, d.h. nach Passieren der Anodenblende, zu bestimmen. Für

die deutlich längere Driftstrecke zwischen Anode und Probe wird dann Siwicks Modell (Gl. 3.12) verwendet.

Die elektrische Feldstärke  $|\vec{E}_+|$ , die das Elektron am vorderen Ende des Pulses innerhalb der Beschleunigungsstrecke spürt, setzt sich zusammen aus dem Beitrag des Extraktionsfeldes ( $|\vec{E}| = U/d$ ) und dem Beitrag, der gemäß Gl. 3.9 aus der Raumladungsdichte folgt. Analog dazu wird das letzte Elektron von einem um denselben Betrag verringerten elektrischen Feld  $|\vec{E}_-|$  beschleunigt:

$$|\vec{E}_\pm| = \frac{U}{d} \pm \frac{2Ne}{\pi D^2 \epsilon_0} = \frac{m}{e} a_\pm \quad (3.13)$$

Aufgrund der anfänglichen Energieverteilung mit Breite  $\Delta E_{\text{PC}}$  haben die schnellsten Elektronen bereits eine Startgeschwindigkeit  $v_{\text{PC}}$  gemäß

$$v_{\text{PC}} = \sqrt{\frac{2\Delta E_{\text{PC}}}{m}} \quad (3.14)$$

Aus Gl. 3.13 und Gl. 3.14 kann dann die Dauer der Beschleunigungsphasen  $t_\pm$  der schnellsten und der langsamsten Elektronen berechnet werden:

$$t_+ = \sqrt{\left(\frac{v_{\text{PC}}}{a_+}\right)^2 + \frac{2d}{a_+}} - \frac{v_{\text{PC}}}{a_+} \text{ und } t_- = \sqrt{\frac{2d}{a_-}} \quad (3.15)$$

Ihre Geschwindigkeiten beim Erreichen der Anode betragen

$$v_+ = \sqrt{v_{\text{PC}}^2 + 2da_+} \text{ und } v_- = \sqrt{2da_-} \quad (3.16)$$

Mit Hilfe dieser Zwischenergebnisse kann letztlich der Wert der Wachstumsrate  $dl/dt$  nach Passieren der Anodenblende aus der Differenz dieser Geschwindigkeiten berechnet werden:

$$\left. \frac{dl}{dt} \right|_{\text{Blende}} = v_+ - v_- \quad (3.17)$$

Zur Bestimmung der Länge  $l$  des Elektronenpulses nach Passieren der Anode muss beachtet werden, dass sich das erste Elektron bereits seit einer Zeit  $\Delta t = t_- - t_+ + \tau$  mit konstanter Driftgeschwindigkeit  $v_+$  bewegt, wenn das letzte Elektron die Blende erreicht<sup>15</sup>:

$$l_{\text{Blende}} = \Delta t v_+ = (t_- - t_+ + \tau) v_+ \quad (3.18)$$

Einsetzen der typischen Betriebsparameter ( $U = 7 \text{ kV}$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $\Delta E_{\text{PC}} = 0.1 \text{ eV}$ ,  $\tau = 45 \text{ fs}$ ,  $D = 300 \text{ } \mu\text{m}$ ) liefert für  $N = 1000$  Elektronen eine Anfangslänge  $l_{\text{Blende}} = 17.4 \text{ } \mu\text{m}$  bei einer Wachstumsrate  $dl/dt|_{\text{Blende}} = 1261.6 \text{ m/s}$ . Die Pulslänge nimmt also bereits auf der 2 mm langen Beschleunigungsstrecke von 9 nm auf 17.4  $\mu\text{m}$  zu, so dass die Näherung

<sup>15</sup>Die von Qian und Elsayed-Ali in [155] angegebene Gleichung zur Berechnung der Pulslänge  $l$  ist nur dann korrekt, wenn das äußere elektrische Feld konstant bleibt. Da in der hier beschriebenen Situation das erste Elektron kein äußeres Feld mehr spürt, während das letzte Elektron sich noch innerhalb der Beschleunigungsstrecke befindet, würde die Anwendung der genannten Gleichung hier zu einem deutlich falschen Ergebnis führen.

einer unendlich großen Ausdehnung in radialer Richtung nicht mehr gerechtfertigt ist. Die damit verbundene Zunahme der Pulsdauer von 45 fs auf 350 fs ist beinahe vollständig auf den Einfluss der Vakuumdispersion zurückzuführen. Sie kann aus der Breite  $\Delta E_{\text{PC}}$  der Energieverteilung und der Stärke des Extraktionsfeldes  $|\vec{E}|$  berechnet werden gemäß

$$\Delta t_{\text{VD}} = \sqrt{\frac{2m}{e^2}} \frac{\sqrt{\Delta E_{\text{PC}}}}{|\vec{E}|} \quad (3.19)$$

Für 7 keV-Elektronen ergibt sich mit  $|\vec{E}| = 3.5 \times 10^6 \text{ V/m}$  und  $\Delta E_{\text{PC}} = 0.1 \text{ eV}$  ein Wert von  $\Delta t_{\text{VD}} = 305 \text{ fs}$ . Zusammen mit der Laserpulsdauer von 45 fs ergibt sich exakt der Wert von 350 fs, woraus deutlich wird, dass Raumladungseffekte auf der Beschleunigungsstrecke zu vernachlässigen sind. Dieser Umstand ist auf die kurze Dauer der Beschleunigungsphase zurückzuführen. Während ein 7 keV-Elektronenpaket für das Zurücklegen der 185 mm langen Driftstrecke zwischen Anode und Probe 3.73 ns benötigt, dauert die Beschleunigungsphase nur 80 ps. Anhand von Gl. 3.19 wird auch die Bedeutung einer hohen Extraktionsfeldstärke deutlich: je schneller die Elektronen im elektrischen Feld auf ihre Endgeschwindigkeit beschleunigt werden, desto weniger macht sich der – im Verhältnis zur kinetischen Energie  $eU$  sehr kleine – Beitrag  $\Delta E_{\text{PC}}$  der anfänglichen Energieverteilung bemerkbar. Nach Zurücklegen einer längeren Driftstrecke ist die begriffliche Trennung zwischen Vakuumdispersion und Raumladungseffekten nicht mehr sinnvoll, da durch letztere die Breite der Energieverteilung  $\Delta E$  beeinflusst wird.

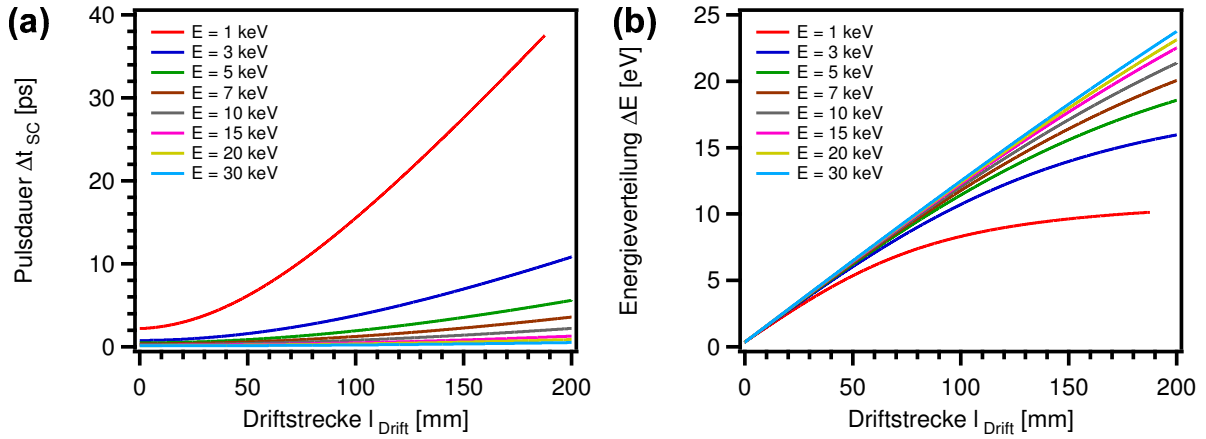
Die Vorhersagekraft von Gl. 3.12 wurde von Siwick *et al.* durch einen Vergleich mit den detaillierten Trajektorien von Ensembles von bis zu  $10^4$  Elektronen überprüft. Dabei ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse (vgl. Abb. 2 in [8]). Es zeigte sich auch, dass man anstelle der totalen Pulsdauer, d.h. des zeitlichen Abstandes zwischen dem Eintreffen des ersten und des letzten Elektrons, die volle Halbwertsbreite (FWHM) des Elektronenpulses berechnen kann, indem man bei der Lösung von Gl. 3.12 die Anzahl der Elektronen auf die Hälfte des eigentlichen Wertes setzt ( $N \rightarrow N/2$ ). Weitere Details zur numerischen Integration von Gl. 3.12 mit den aus Gl. 3.17 und Gl. 3.18 folgenden Anfangsbedingungen sind in Anhang A dargestellt.

Die Implementierung des Modells wurde eingesetzt, um den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Dauer des Elektronenpulses beim Erreichen der Probe zu untersuchen. Bei den im Folgenden gezeigten Ergebnissen wurde jeweils ein Parameter systematisch variiert, während alle anderen festgehalten wurden. Dabei diene der Parametersatz  $U = 7 \text{ kV}$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $\tau = 45 \text{ fs}$ ,  $\Delta E_{\text{PC}} = 0.1 \text{ eV}$ ,  $l_{\text{Drift}} = 185 \text{ mm}$  und  $N = 1000$  als Ausgangspunkt der Rechnungen. Während  $U, d, \tau$  und  $\Delta E_{\text{PC}}$  den im Experiment eingestellten bzw. gemessenen Parametern entsprechen, ist die Elektronenzahl pro Puls (hier:  $N = 1000$ ) bisher nicht bekannt.<sup>16</sup> Vielmehr wurde *a posteriori* anhand der ersten Rechnungen klar, dass nur bei einer derart geringen Zahl von Elektronen das Ziel einer Gesamtpulsdauer von weniger als 5 ps erreicht werden kann. Die zurückzulegende Driftstrecke  $l_{\text{Drift}}$  variierte bei den Messungen je nach gewählter Probenposition geringfügig. Der hier zugrunde gelegte Wert von  $l_{\text{Drift}} = 185 \text{ mm}$  entspricht dem Abstand zwischen Photokathode und Kammermitte.

---

<sup>16</sup>Stand: Dezember 2006





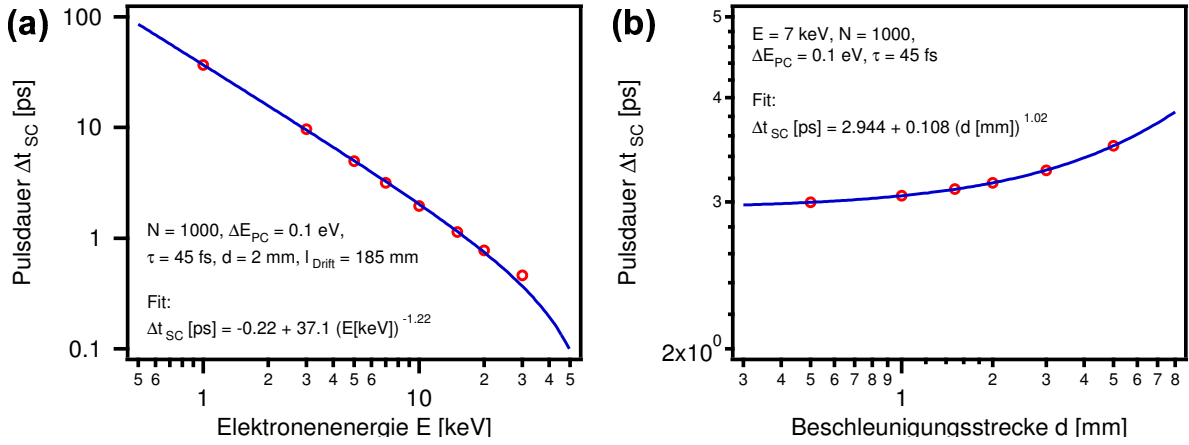
**Abb. 3.19.:** Entwicklung der Pulsdauer und der Energieverteilung nach dem Modell von Siwick *et al.* [8]. Den Rechnungen liegen folgende Parameter zugrunde:  $N = 1000$  Elektronen, Beschleunigung auf  $d = 2$  mm zwischen Photokathode und Anode, Breite der Energieverteilung nach Emission aus der Photokathode:  $\Delta E_{PC} = 0.1$  eV (FWHM), Dauer des UV-Laserpulses: 45 fs.

In Abb. 3.19 sind zunächst die unmittelbaren Resultate der Rechnungen – die Pulsdauer  $\Delta t_{sc}$  und die Breite der Elektronen-Energieverteilung  $\Delta E$  – für verschiedene Beschleunigungsspannungen im Bereich 1-30 kV dargestellt. Zur Erleichterung der Vergleichbarkeit wurde in beiden Abbildungen die zurückgelegte Driftstrecke  $l_{drift}$  als Abszisse gewählt.

Die Stärke der Pulsdauer-Zunahme als Funktion der Driftstrecke wird durch Approximation der Kurven in Abb. 3.19(a) mit einer Potenzfunktion der allgemeinen Form  $y(x) = y_0 + A x^\alpha$  deutlich.<sup>17</sup> Während das Modell von Qian und Elsayed-Ali eine parabolische Zunahme der Pulsdauer vorhersagt, findet man in Abb. 3.19(a) für kurze Driftstrecken einen Exponenten  $\alpha = 1.6$ , der für längere Driftstrecken auf  $\alpha = 1.5$  abnimmt. Dieses Verhalten spiegelt den Einfluss des endlichen Durchmessers  $D$  des Elektronenpulses wider: je länger die zurückgelegte Driftstrecke ist, desto stärker ist der Puls entlang der optischen Achse expandiert und umso weniger trifft die Annahme einer unendlich großen Ausdehnung in radialer Richtung zu. Der Einfluss der Raumladungsdichte nimmt dabei immer weiter ab, bis sich letztlich eine nahezu konstante Expansionsrate  $dl/dt$  einstellt. Die Rechnung bestätigt damit die Interpretation von Gl. 3.12. Gleiches gilt auch für die Entwicklung der Breite  $\Delta E$  der Energieverteilung Abb. 3.19(b). Nachdem diese zunächst linear zunimmt, entwickelt sich nach einer längeren Driftzeit eine stationäre Energieverteilung mit konstanter Breite  $\Delta E$ , wie man besonders gut bei der Beschleunigungsspannung von 1 kV erkennen kann. Auch dieses Verhalten wurde bereits aus Gl. 3.12 abgeleitet. Die Breite der Energieverteilung ergibt sich allgemein aus

$$\Delta E = m v_e \Delta v = m v_e \frac{dl}{dt}, \quad (3.20)$$

<sup>17</sup>Die Approximationen sind in Abb. 3.19(a) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.



**Abb. 3.20.:** Dauer des Elektronenpulses nach Zurücklegen der 185 mm langen Driftstrecke als Funktion (a) der Elektronenenergie  $E$  und (b) der Beschleunigungsstrecke  $d$ .

so dass

$$\frac{d}{dt} \Delta E = m v_e \frac{d^2 l}{dt^2} \quad (3.21)$$

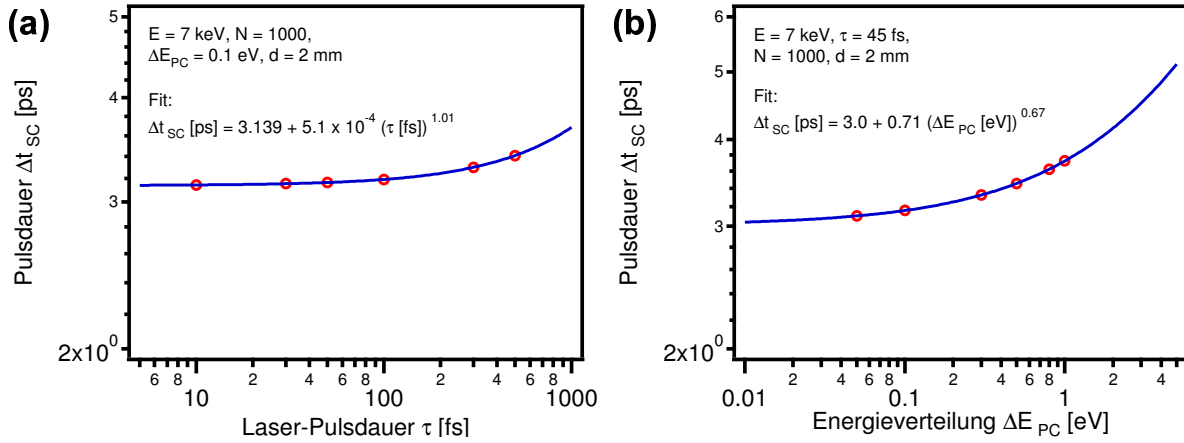
Für kurze Driftzeiten ist der Korrekturterm, mit dem in Gl. 3.12 der endliche Durchmesser  $D$  berücksichtigt wird, noch vernachlässigbar, und es ergibt sich eine konstante Steigung  $d(\Delta E)/dt$  gemäß Gl. 3.11. Für größere Driftzeiten nimmt jedoch der Einfluss des Korrekturterms zu, so dass im Grenzfall unendlich langer Driftzeiten  $d(\Delta E)/dt \rightarrow 0$  konvergiert und sich eine stationäre Verteilung einstellt, die einer vollständigen Umwandlung der ursprünglich vorhandenen potentiellen Energie in kinetische Energie entspricht.

Aus Abb. 3.19(a) kann die Pulsdauer  $\Delta t_{sc}$  nach Zurücklegen der 185 mm langen Driftstrecke als Funktion der Elektronenenergie  $E$  abgelesen werden. Die sich daraus ergebenden Datenpunkte sind in Abb. 3.20(a) in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. In gleicher Weise wurde auch mit den Parametern  $d$ ,  $\tau$ ,  $\Delta E_{PC}$  und  $N$  verfahren (s. Abb. 3.20(b), Abb. 3.21 und Abb. 3.22(a)). Der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Pulsdauer  $\Delta t_{sc}$  kann durch Approximation der Datensätze mit Potenzfunktionen (s.o.) abgeschätzt werden, indem man die Exponenten  $\alpha$  betrachtet. Diese sind ihrem Betrag nach sortiert in Tab. 3.1 zusammengefasst.<sup>18</sup>

Den stärksten Einfluss auf die Dauer des Elektronenpulses haben nach Tab. 3.1 die Länge der Driftstrecke  $l_{\text{Drift}}$  und die Elektronenenergie  $E$ . Das vielversprechendste Vorgehen zur Erzeugung kürzerer Elektronenpulse wäre also eine Verkürzung der Driftstrecke und die Verwendung höherer Beschleunigungsspannungen. Beide Maßnahmen laufen auf eine Verringerung der Driftzeit hinaus. Das Modell kann also bei weiteren Verbesserungen des experimentellen Aufbaus benutzt werden, um den Gewinn bei der Pulsdauer gegen den erforderlichen Aufwand abzuwägen.

Das zweite Resultat der Rechnungen – die Breite der Energieverteilung  $\Delta E$  – kann in ähnlicher Weise behandelt werden. Abb. 3.22(b) zeigt die Variation der relativen Breite

<sup>18</sup>Es muss jedoch bedacht werden, dass diese Reihenfolge nur in der Umgebung des o.g. Standard-Parametersatzes verlässlich ist. Bei großen Abweichungen (z.B. Variation der übrigen Parameter bei  $N = 10^5$  Elektronen) ist eine andere Gewichtung denkbar.

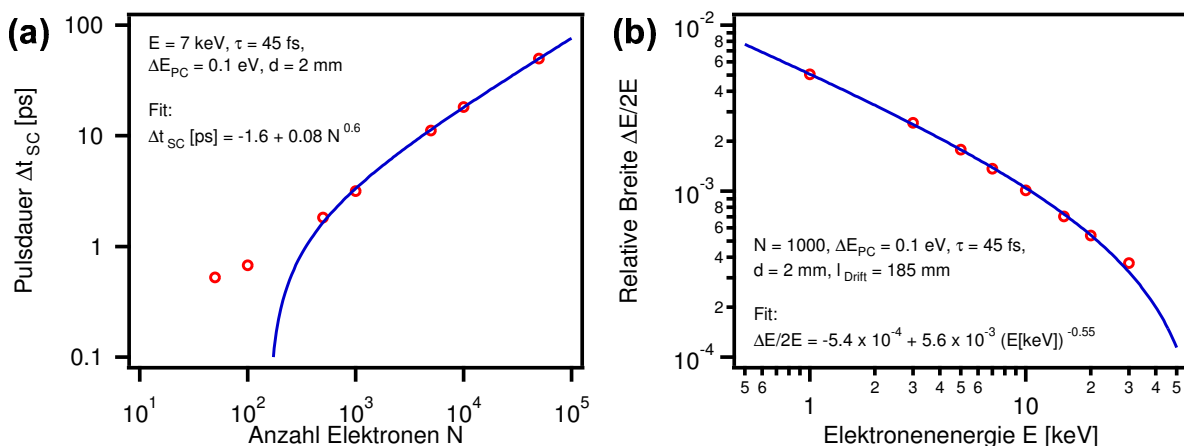


**Abb. 3.21.:** Dauer des Elektronenpulses nach Zurücklegen der Driftstrecke als Funktion (a) der Laserpulsdauer  $\tau$  und (b) der Breite  $\Delta E_{PC}$  der anfänglichen Energieverteilung.

$\Delta E/2E$  der Energieverteilung als Funktion der Elektronenenergie  $E$ . Sie folgt in guter Näherung einem Potenzgesetz mit Exponenten -0.55. Je höher also die Elektronenenergie gewählt wird, desto kürzer ist die Driftzeit und umso schärfer ist die relative Breite der Energieverteilung. Wie man aus Gl. 2.57 entnehmen kann, ist dies nicht nur im Hinblick auf das zeitliche, sondern auch für das *räumliche* Auflösungsvermögen des UED-Experimentes von Belang. Je schärfer die relative Breite der Energieverteilung ist, desto höher ist auch die nach Gl. 2.57 erreichbare Kohärenzlänge  $\Delta r_c$ .

### Elektrostatische Linse

Elektronen, die unter verschiedenen Winkeln oder mit unterschiedlich großen Abständen zur optischen Achse in die Einzellinse eintreten, erreichen die Probe mit einer Laufzeitdifferenz, die sich aus der unterschiedlich starken Abbremsung im elektrischen Potential und den verschiedenen Trajektorienlängen zusammensetzt (vgl. die Potentialverteilung



**Abb. 3.22.:** (a) Dauer des Elektronenpulses als Funktion der Elektronenzahl  $N$ , (b) relative Breite  $\Delta E/2E$  der Elektronenenergieverteilung nach Durchlaufen der Driftstrecke

Größe	Exponent
$l_{\text{Drift}}$	1.5 – 1.6
$E$	–1.22
$d$	1.02
$\tau$	1.01
$\Delta E_{\text{PC}}$	0.67
$N$	0.6
$\Delta E/2E$	–0.55

**Tab. 3.1.:** Zusammenstellung der Exponenten, die sich bei den in Abb. 3.19, Abb. 3.20, Abb. 3.21 und Abb. 3.22 durchgeführten Approximationen mit einem Potenzgesetz ergeben.

in Abb. 3.14).

In einer SIMION-Simulation mit einer Beschleunigungsspannung von 10 keV, einer Linsenspannung von 6 keV und einem Elektronenpaket aus parallel startenden Teilchen betrug der zeitliche Abstand zwischen dem Auftreffen des ersten und des letzten Elektrons im Abstand der Probenposition 940 fs. Da die Trajektorien unverändert bleiben, wenn alle elektrischen Potentiale um denselben Faktor verändert werden [62], erhält man die entsprechende Zunahme der Pulsdauer durch eine Berücksichtigung der Elektronengeschwindigkeit gemäß

$$\Delta t_{\text{Linse}} = \sqrt{\frac{10 \text{ keV}}{E}} \times 940 \text{ fs} \quad (3.22)$$

Ein Vergleich mit Tab. 3.1 zeigt, dass der Beitrag der Linse im Vergleich mit den Raumladungseffekten nur schwach mit der Elektronenenergie variiert. Für  $E = 7 \text{ keV}$  ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zur Pulsdauer von  $\Delta t_{\text{Linse}} = 1.13 \text{ ps}$ .

Da die Beiträge von Raumladungseffekten und Linse unabhängig voneinander sind<sup>19</sup>, erhält man die in Abb. 3.23 dargestellte Gesamtpulsdauer aus

$$\Delta t_{\text{ges}} = \sqrt{(\Delta t_{\text{SC}})^2 + (\Delta t_{\text{Linse}})^2} \quad (3.23)$$

Für den bislang verwendeten Parametersatz (s.o.) liefert dies eine Gesamtpulsdauer von 3.36 ps. Sub-ps-Elektronenpulse erhält man erst bei Elektronenenergien  $E > 20 \text{ keV}$ .

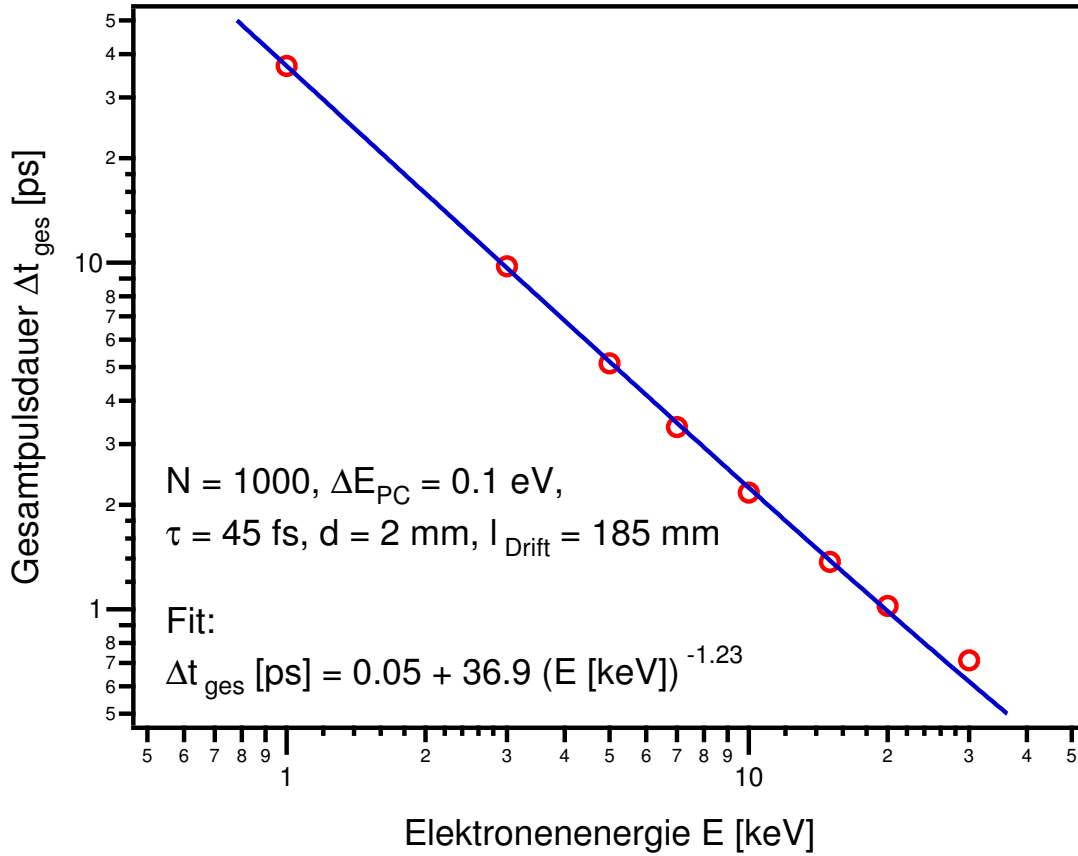
### Einfluss der Streugeometrie auf die Zeitauflösung

Neben der Dauer des Elektronenpulses spielt der flache Einfallswinkel des Elektronenstrahls beim Auftreffen auf die Oberfläche eine wesentliche Rolle für die erreichbare Zeitauflösung. Wie aus Abb. 3.24 deutlich wird, müssen Elektronen, die von der hinteren Probenkante gestreut werden, eine um  $\Delta s$  längere Strecke zurücklegen als Elektronen, die von der vorderen Kante gestreut werden. Daraus resultiert eine Laufzeitdifferenz

$$\Delta t_{\text{VM}} = \frac{\Delta s}{v_e} = \frac{L \cos \alpha_{\text{in}}}{v_e} \quad (3.24)$$

Durch die im Vergleich zum Laserpuls geringe Geschwindigkeit der Elektronen wird die Auswirkung der zusätzlich zurückzulegenden Wegstrecke noch weiter verschärft. Der Effekt wird daher – in Anlehnung an die Terminologie der Gasphasen-UED-Experimente von Zewail *et al.* – als *velocity mismatch* bezeichnet [198]. Bei einer Probenbreite  $L =$

<sup>19</sup>Dies gilt nur näherungsweise, da mit dem Strahldurchmesser auch die Raumladungsdichte variiert.



**Abb. 3.23.:** Die Gesamtpulsdauer beim Erreichen der Probe als Funktion der Elektronenenergie

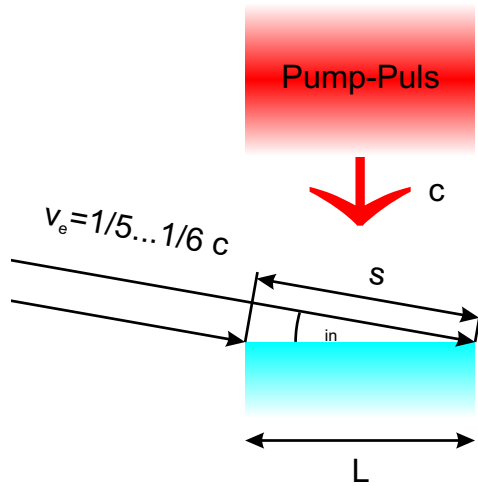
4 mm, einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  und einer Elektronenenergie von 7 keV erhält man nach Gl. 3.24 einen Wert von  $\Delta t_{\text{VM}} = 79.4 \text{ ps}$ .

Bei einer homogenen Verteilung der Elektronen über die gesamte Probenbreite spiegelt das detektierte Beugungsbild die über ein Zeitfenster der Breite  $\Delta t_{\text{VM}}$  gemittelte Antwort der Probenoberfläche auf die Anregung durch den Pump-Puls wieder. Ist die Projektion des Strahlprofils auf die Oberfläche dagegen inhomogen, muss das gemessene Beugungssignal mit einer geeigneten Funktion entfaltet werden, um die eigentliche Antwort der Probenoberfläche auf die optische Anregung zu ermitteln.

Um den Durchmesser des Elektronenstrahls am Ort der Probe zu ermitteln, wurde die Probe in der in Abb. 3.24 horizontalen Richtung in beide Richtungen so weit verschoben, dass das Beugungsbild gerade nicht mehr zu erkennen war. Aus dem Einfallswinkel  $\alpha_{\text{in}}$ , der Probenbreite  $L$  und dem Abstand  $\Delta y$  der beiden Extrempunkte kann der Durchmesser  $D_{\text{Probe}}$  des Elektronenstrahls bestimmt werden. Bei einer Probenbreite von 2 mm und einem Einfallswinkel von  $5.5^\circ$  wurde eine Verschiebestrecke von 6 mm gemessen, woraus ein Elektronenstrahldurchmesser von

$$D_{\text{Probe}} = (\Delta y - L) \sin \alpha_{\text{in}} = 385 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.25)$$

folgt. Darüber hinaus konnte aus dem Durchmesser des Spiegelreflexes auf dem *Micro-*



**Abb. 3.24.:** Aufgrund des streifenden Einfalls der Elektronen kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen Elektronen, die von der vorderen bzw. hinteren Probenkante gestreut werden. Dieser Effekt hat einen wesentlichen Einfluss auf die erreichbare Zeitauflösung des UED-Experimentes.

*channel Plate*, dem Abstand zwischen Probe und *Microchannel Plate* (186.8 mm) und dem Einfallswinkel  $\alpha_{in} = 5.5^\circ$  auch der Divergenzwinkel des Elektronenstrahls bestimmt werden. Er beträgt weniger als  $0.1^\circ$  bzw. 1.6 mrad.

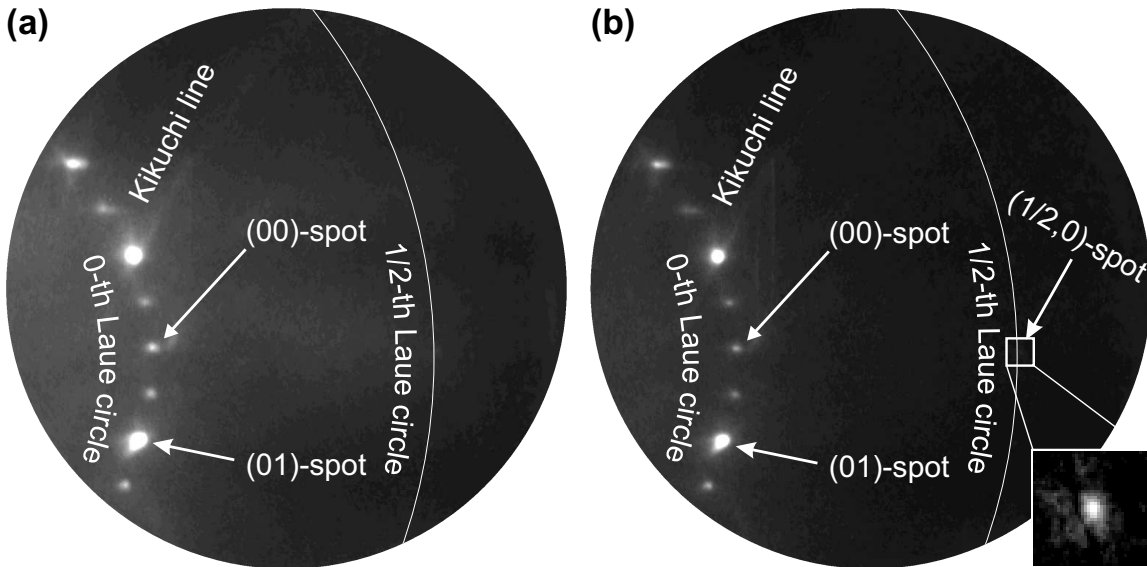
Bei den in Kap. 5 gezeigten Messungen wurde eine 4 mm breite Probe verwendet. Bei einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  entspricht die Projektion der Probenbreite auf die Propagationsrichtung der Elektronen einer Länge von  $4 \text{ mm} \times \sin 5^\circ = 350 \text{ } \mu\text{m}$ . Da dies annähernd dem Durchmesser des Elektronenstrahls gleichkommt, könnten an den Probenrändern leichte Abweichungen von einer homogenen Elektronenverteilung auftreten.

In Kap. 5 wird demonstriert, dass der Einfluss des *velocity mismatch*-Effektes reduziert werden kann, indem die effektive Breite der Probe reduziert wird. Dazu werden entweder schmalere Proben verwendet oder die Probe wird aus dem Elektronenstrahl herausgezogen. Letzteres führt dazu, dass nur noch ein schmaler Bereich in der Nähe der Probenkante zur Erzeugung des Beugungsbildes beiträgt. Dabei nimmt – ein homogenes Strahlprofil vorausgesetzt – sowohl die Anzahl der gestreuten Elektronen als auch die Laufzeitdifferenz  $\Delta t_{VM}$  proportional zur Breite des vom Elektronenstrahl beleuchteten Bereiches ab, d.h. man verbessert die Zeitauflösung auf Kosten der Reflexintensität.

### 3.6.2. Räumliches Auflösungsvermögen

Das räumliche Auflösungsvermögen der ps-Elektronenkanone wurde anhand von Beugungsbildern einer sauberen, frisch präparierten Si(001)-(2x1)-Oberfläche ermittelt. Als Lichtquellen wurden dabei sowohl eine Hg-Dampflampe (Abb. 3.25(a)) als auch UV-Laserpulse (Abb. 3.25(b)) verwendet. In den Beugungsbildern sind neben den intensiven Beugungsreflexen auf dem nullten Laue-Kreis auch einige Überstruktureffekte der (2x1)-Rekonstruktion, sowie eine Kikuchi-Linie erkennbar. Die Probe befand sich während der Messungen auf Raumtemperatur, die Elektronenenergie betrug in beiden Fällen 8.58 keV bei einem Einfallswinkel von  $6 \pm 0.3^\circ$ .

Der Einfallswinkel wurde bei allen RHEED-Experimenten bestimmt, indem im Beugungsbild die genauen Positionen der Intensitätsmaxima auf dem nullten Lauekreis be-

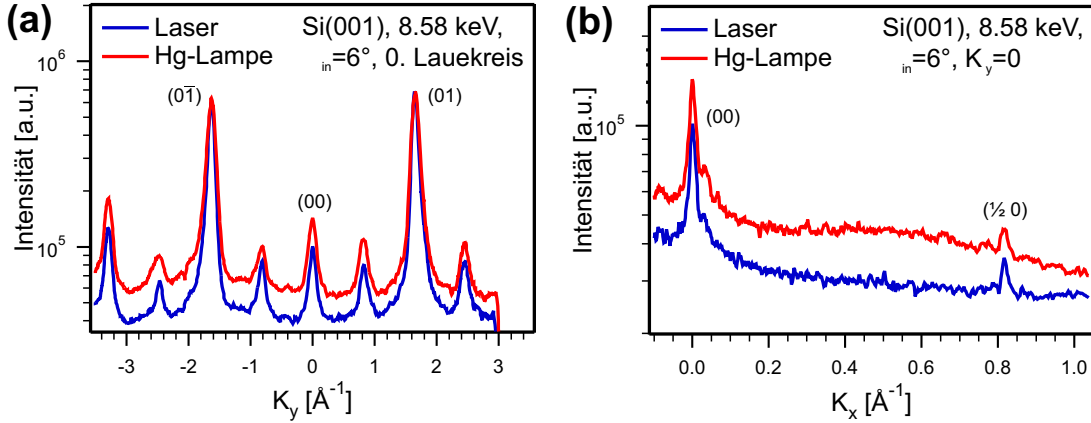


**Abb. 3.25.:** RHEED-Bilder der Si(001)-(2x1)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Beleuchtung in (a) mit einer Hg-Dampflampe und (b) mit UV-Laserpulsen. Die Elektronenenergie beträgt 8.58 keV bei einem Einfallswinkel von  $6^\circ$ .

stimmt wurden. Aus diesen Reflexpositionen wurde dann berechnet, an welcher Stelle sich der Mittelpunkt des nullten Lauekreises befinden musste. Mit dieser Information und einem zunächst geschätzten Abstand zwischen Probe und *Microchannel Plate* wurde dann ein aus dem Beugungsbild extrahiertes Linienprofil entlang des nullten Lauekreises als Funktion des Streuvektors  $K_y$  senkrecht zur Strahlebene bestimmt (s. Kap. 2.6.1).<sup>20</sup> Führt man dies – wie im Fall von Si(001) – für eine Probe mit bekannter Struktur und Gitterkonstante durch, kann man durch Vergleich des Linienprofils mit den zu erwartenden Reflexpositionen den wahren Abstand zwischen Probe und Detektor bestimmen. Bei der hier vorliegenden Messung ergab dies einen Wert von 189 mm. Dieser Wert kann als Basis für die Auswertung weiterer Beugungsbilder verwendet werden, wenn man jeweils eine geeignete Korrektur durchführt, um eine ggf. geänderte Probenpositionen zu berücksichtigen. Der relative Fehler bei dieser Art der Auswertung ist mit 5-10 % erheblich geringer als die Ablesegenauigkeit der Winkelskala an der Drehdurchführung ( $\pm 1^\circ$ ).

Die Beugungsreflexe in Abb. 3.25 erscheinen beim Betrieb der Kanone mit Laserpulsen schärfer als bei Verwendung der Hg-Dampflampe. Um den Unterschied quantifizieren zu können, wurden aus den Beugungsbildern die in Abb. 3.26 gezeigten Intensitätsprofile (a) entlang des nullten Lauekreises und (b) in horizontaler Richtung durch den (00)-Reflex, d.h. senkrecht zur Schattenkante, extrahiert. Aus der Breite und dem Abstand der Beugungsreflexe kann die Transferweite der Elektronenkanone, mit der das räumliche Auflösungsvermögen beschrieben wird, abgeleitet werden (s. Kap. 2.6.1). Sie ist definiert

<sup>20</sup>Weitere Details zur Bestimmung des Einfallswinkels und zur Extraktion der Linienprofile sind in Anhang B zu finden.



**Abb. 3.26.:** Die aus den Beugungsbildern in Abb. 3.25 extrahierten Linienprofile (a) entlang des nullten Laue-Kreises und (b) in horizontaler Richtung durch den (00)-Reflex zeigen bei Beleuchtung der Photokathode mit einer Hg-Lampe anstelle der UV-Laserpulse eine Reflexverbreiterung und ein geringeres Signal/Untergrund-Verhältnis.

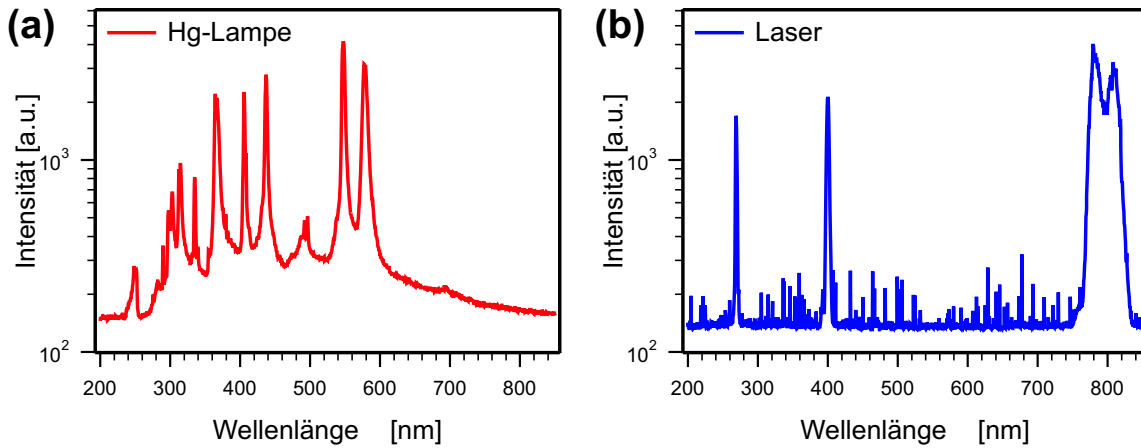
durch [74]

$$T = \frac{\Delta K_{(00),(10)}}{\delta K_{(00)}} a \quad (3.26)$$

wobei  $a$  die Gitterkonstante,  $\Delta K_{(00),(10)}$  den Abstand zwischen dem Spiegelreflex und einem Normalreflex und  $\delta K_{(00)}$  die volle Halbwertsbreite des Spiegelreflexes im reziproken Raum bezeichnen. Mit dieser Definition folgen aus den Reflexprofilen in Abb. 3.26(a) bei Betrieb mit der Hg-Dampflampe Transferweiten von 46 Å parallel und 339 Å senkrecht zur Schattenkante. Wird die Photokathode mit UV-Laserpulsen beleuchtet, erhält man Transferweiten von 53 Å parallel und 376 Å senkrecht zur Schattenkante. (Das Verhältnis der Transferweiten parallel und senkrecht zur Schattenkante entspricht damit ungefähr dem in Kap. 2.6.1 erwähnten Wert  $1/\sin \theta$ .) Darüber hinaus kann aus den Linienprofilen das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis (*signal-to-background ratio*, S/B) abgelesen werden: es ist bei Verwendung des Lasers als Lichtquelle um 50 % höher (Laser: S/B=18, Hg-Dampflampe: S/B=12). Da die Linienprofile auf die maximale Intensität im jeweiligen Beugungsbild normiert sind, ist diese Zunahme unmittelbar aus der Verschiebung der Basislinien in Abb. 3.26(a) zu entnehmen.

Die Verbreiterung der Beugungsreflexe kann durch den Einfluss der unterschiedlichen Anregungsspektren von Hg-Dampflampe und UV-Laserpulsen erklärt werden. In Abb. 3.27 sind Spektren (a) der Hg-Dampflampe und (b) der frequenzverdreifachten Laserpulse abgebildet. Die Hg-Dampflampe weist eine Reihe von Spektrallinien im Bereich 240-590 nm auf, deren höchste Photonenenergie etwa 5.1 eV beträgt. Im Spektrum der Laserpulse findet man eine Überlagerung der Grundwellenlänge mit 800 nm, der ersten Harmonischen mit  $\lambda = 400$  nm und der frequenzverdreifachten Mode mit  $\lambda = 266$  nm bzw. 4.65 eV. Die volle Halbwertsbreite der UV-Linie beträgt nur 0.05 eV.

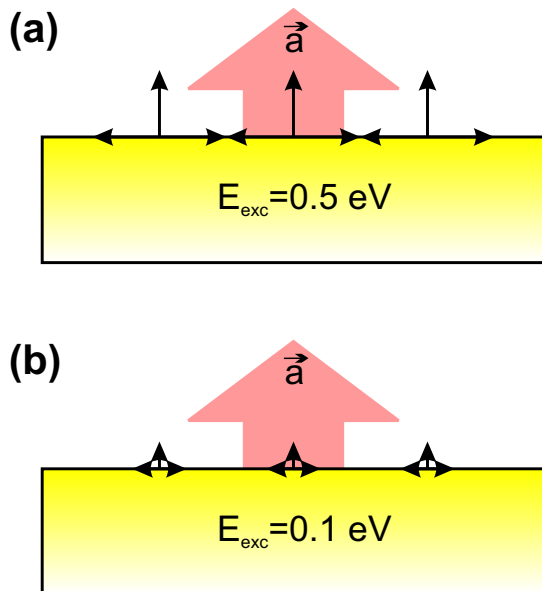




**Abb. 3.27.:** (a) Das Emissionsspektrum der Hg-Dampfampe zeigt eine Serie von Spektrallinien mit Photonenenergien bis zu 5.1 eV. (b) Das Spektrum des frequenzverdreiften Laserstrahls zeigt neben der Grundmode ( $\lambda = 800$  nm) die zweite und dritte Harmonische mit Wellenlängen von 400 bzw. 266 nm.

Das UV-Licht wurde, wie bereits in Kap. 3.4.1 erläutert, in einem zweistufigen Prozess durch Frequenzverdoppelung und -mischung in BBO-Kristallen erzeugt. Zwischen dem zweiten BBO-Kristall und dem Spektrometer befand sich nur ein Bandpass-Filter (Fa. Schott, Typ UG11, 1 mm dick), das dazu diente, die durch die BBO-Kristalle transmittierten Anteile der Wellenlängen 800 nm und 400 nm weitgehend aus dem Strahlengang herauszufiltern. Das Filter hat eine Transmission von 47 % für Licht mit  $\lambda = 266$  nm, läßt aber nur 0.4 % der ersten Harmonischen ( $\lambda = 400$  nm) und 2 % der Grundwellenlänge ( $\lambda = 800$  nm) durch. Trotzdem war das Spektrometer übersteuert, wie man am Intensitätseinbruch bei  $\lambda = 800$  nm erkennt. Die Konversionseffizienz kann anhand dieses Spektrums nicht angegeben werden, aber es wird durch einen Vergleich der relativen Anteile in Abb. 3.27(b) deutlich, wie wenig UV-Licht durch die Frequenzkonversion in den BBO-Kristallen erzeugt werden kann. Die Energie der UV-Laserpulse betrug nur etwa 30 nJ. Diese Messung wurde mit Hilfe einer empfindlichen Fotodiode durchgeführt. Die Tatsache, dass die Verwendung von Al-beschichteten Spiegeln anstelle der üblichen dielektrischen Spiegel zu einer drastischen Erhöhung des Elektronenflusses (d.h. der Helligkeit des Beugungsbildes) und zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe führte [67], zeigt, dass die Photoelektronen ohne Filterung der Wellenlängen 400 nm und 800 nm zu einem großen Teil durch Multiphotonen-Prozesse erzeugt werden. Durch die drei dielektrischen Spiegel, die nur für 266 nm-Licht eine hohe Reflektivität aufweisen und bei allen anderen Wellenlängen – einer Glasscheibe ähnlich – bis auf wenige Prozent beinahe die gesamte Intensität transmittieren, werden die unerwünschten Wellenlängen aus dem Probe-Laserstrahl entfernt, ohne dass ein UG11-Filter verwendet werden muss, welches auch etwa die Hälfte des UV-Lichtes absorbieren würde. Man kann also davon ausgehen, dass die Photoelektronen hauptsächlich über Ein-Photonen-Prozesse mit einer Anregungsenergie von  $4.65 \pm 0.05$  eV angeregt werden.

Die höhere verfügbare Photonenenergie führt bei Verwendung der Hg-Dampflampe dazu, dass die Elektronen unmittelbar nach Verlassen der Photokathode eine größere kinetische Energie (in Abb. 3.28 Exzessenergie  $\Delta E_{\text{exc}}$  genannt) haben, als die durch UV-Laserpulse ausgelöst. Bei der Brechung an der Au/Vakuum-Grenzfläche wird diese Energie teilweise in einen Impulsbeitrag parallel zur Oberfläche, d.h. senkrecht zum beschleunigenden Feld, transformiert. Der Winkel zur Oberflächennormale beträgt dabei bis zu  $90^\circ$  (s. Abb. 3.28). Die Brechung führt zwar bei beiden Lichtquellen zu Photoelektronen, die sich nahezu parallel zur Oberfläche bewegen, allerdings ist der dafür maximal verfügbare Impuls bei Verwendung der UV-Laserpulse geringer. Der Elektronenstrahl, der durch den Laser erzeugt wird, kommt daher nach der Beschleunigungsphase einem kollimierten Strahl näher als der mit der Hg-Dampflampe erzeugte. Analog zur geometrischen Optik kann dann der vom Laser generierte Elektronenstrahl besser mit der Einzellinse in einen scharfen Punkt auf dem *Microchannel Plate* fokussiert werden, während dies bei den durch die Hg-Dampflampe ausgelösten Elektronen wegen der endlichen Ausdehnung des Quellflecks nicht möglich ist.



**Abb. 3.28.:** Die stärkere Verbreiterung der Beugungsreflexe bei Beleuchtung mit der Hg-Dampflampe kann durch die höhere Überschussenergie  $\Delta E_{\text{exc}}$  der Photoelektronen unmittelbar nach Verlassen der Photokathode erklärt werden. Bei Beleuchtung (a) mit der Hg-Dampflampe beträgt diese 0.5 eV, bei Beleuchtung (b) mit UV-Laserpulsen nur 0.1 eV. Der rote Pfeil zeigt die Richtung zur Anode an, auf die die Elektronen beschleunigt werden.

Aus der Gesamtintensität der Beugungsbilder, die bzgl. der Probenposition und der Einstellungen von Elektronenkanone und MCP mit identischen Parametern aufgenommen wurden, kann man entnehmen, dass der detektierten (mittlere!) Elektronenstrom bei Einsatz der Hg-Dampflampe etwa 2.5 mal so groß ist wie bei Beleuchtung mit dem Laser. Trotzdem kann die beobachtete Verbreiterung nicht durch eine höhere Raumladungsdichte erklärt werden, da der Unterschied zwischen Pulsbetrieb und kontinuierlicher Beleuchtung berücksichtigt werden muss. Die Zeit, während der tatsächlich Elektronenpulse durch die Kanone propagieren, ergibt sich aus der Repetitionsrate des Lasersystems<sup>21</sup> von 5 kHz und der Dauer der Elektronenpulse von wenigen ps. Die auf dem *Microchannel*

<sup>21</sup>Die in Abb. 3.25 gezeigten Beugungsbilder wurden mit einem neu angeschafften Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Pulsdauer von etwa 45 fs durchgeführt, auf das hier nicht näher eingegangen wird, da alle weiteren Experimente in dieser Arbeit mit dem in Kap. 3.4.1 vorgestellten System durchgeführt worden sind. Der übrige Optikaufbau war weitgehend identisch mit dem bereits vorgestellten.

*Plate* pro Sekunde detektierten Elektronen haben daher effektiv in einer Zeitspanne von nur etwa  $5 \times 10^3 \times 5 \text{ ps} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ s}$  die ps-Elektronenkanone durchquert. Damit ist die Stromdichte bei Verwendung der UV-Laserpulse um etwa 8 Größenordnungen höher als beim Einsatz der Hg-Dampfampe. Durch Raumladungseffekte könnte also allenfalls der gepulste Elektronenstrahl eine zusätzliche Divergenz bekommen.



## 4. Bi-Filme auf Si(001)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmeleitung über die Grenzfläche zwischen einem wenige nm dünnen Bi-Film und dem darunter liegenden Si-Substrat mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugungsexperimente studiert. Als Einleitung zu den in Kap. 5 vorgestellten Messungen werden in diesem Kapitel zunächst die Volumeneigenschaften von Si und Bi, die Motive, die zur Wahl dieses Materialsystems geführt haben, sowie die Präparation und Struktur der Wismut-Filme eingehender diskutiert.

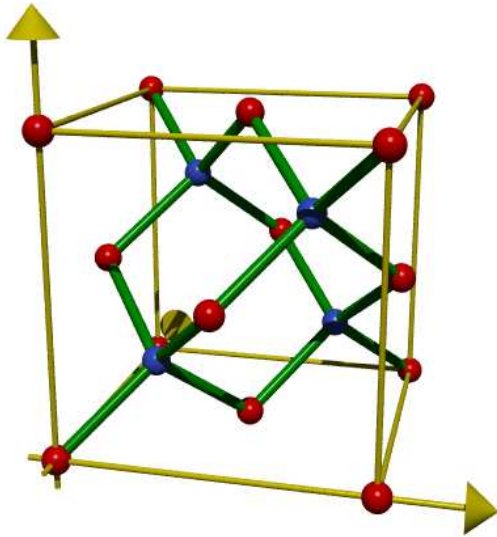
### 4.1. Die reine Si(001)-Oberfläche

#### 4.1.1. Volumeneigenschaften von Silizium

Silizium (Si) gehört neben Germanium und Diamant zu den Elementarhalbleitern der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Die Elektronenhülle des Si-Atoms umfasst 14 Elektronen in der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Aufgrund der Energieentartung der 3s- und der 3p-Zustände bildet jedes Atom im Si-Kristall vier  $sp^3$ -Hybridorbitalen, die untereinander jeweils den sogenannten *Tetraederwinkel* von  $109.47^\circ$  einschließen. Dies führt dazu, dass Si in der in Abb. 4.1 dargestellten Diamantstruktur kristallisiert, einem fcc-Gitter<sup>1</sup> mit einer Basis aus zwei identischen Atomen, die sich an den Positionen  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  befinden.  $a = 5.43 \text{ \AA}$  bezeichnet dabei die Gitterkonstante der fcc-Einheitszelle (EZ).

Da alle vier Valenzelektronen in den kovalenten Bindungen zwischen den Si-Atomen lokalisiert sind, gibt es im idealisierten, undotierten Si-Kristall bei  $T = 0$  keine freien Ladungsträger. Diese entstehen erst durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Dazu muss ein Elektron über die direkte Bandlücke von  $\Delta E_d = 3.4 \text{ eV}$  oder die indirekte Bandlücke von  $\Delta E_i = 1.17 \text{ eV}$  vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden [126]. Letzteres kann nur unter zusätzlicher Absorption oder Emission eines Phonons geschehen. Die elektronische Bandstruktur spiegelt sich deutlich in den optischen Eigenschaften von Si wider. Für Photonenenergien von weniger als  $\Delta E_i = 1.17 \text{ eV}$  wird die in Abb. 4.2 dargestellte Eindringtiefe sehr groß, da für diese Photonen im defektfreien, undotierten Halbleiter keine Absorptionsmechanismen existieren. Für Photonenenergien, die größer als die indirekte Bandlücke  $\Delta E_i$  sind, können Elektronen unter Absorption oder Emission von Phononen angeregt werden, so dass die Eindringtiefe mit zunehmender Photonenenergie stetig abnimmt. Photonen mit Energien um  $\Delta E_d > 3.4 \text{ eV}$  können durch einen senkrechten Übergang ( $\Delta \vec{k} \approx 0$ , keine Phononenabsorption/-emission erforderlich) Elektron-Loch-Paare erzeugen. Für noch höhere Photonenenergien ( $h\nu = 3.4 \dots 6 \text{ eV}$ )

<sup>1</sup>fcc: engl. *face-centered cubic*, kubisch-flächenzentriert (kfz). Die englische Bezeichnung „fcc“ ist auch im deutschen Sprachraum geläufiger als das deutsche „kfz“.



**Abb. 4.1.:** Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur, einem fcc-Gitter (gelb eingezeichnet) mit einer Basis aus zwei äquivalenten Si-Atomen, die hier durch je eine rote und eine blaue Kugel gekennzeichnet ist. Die dicken, grünen Linien stellen die kovalenten Bindungen zwischen den Si-Atomen dar.

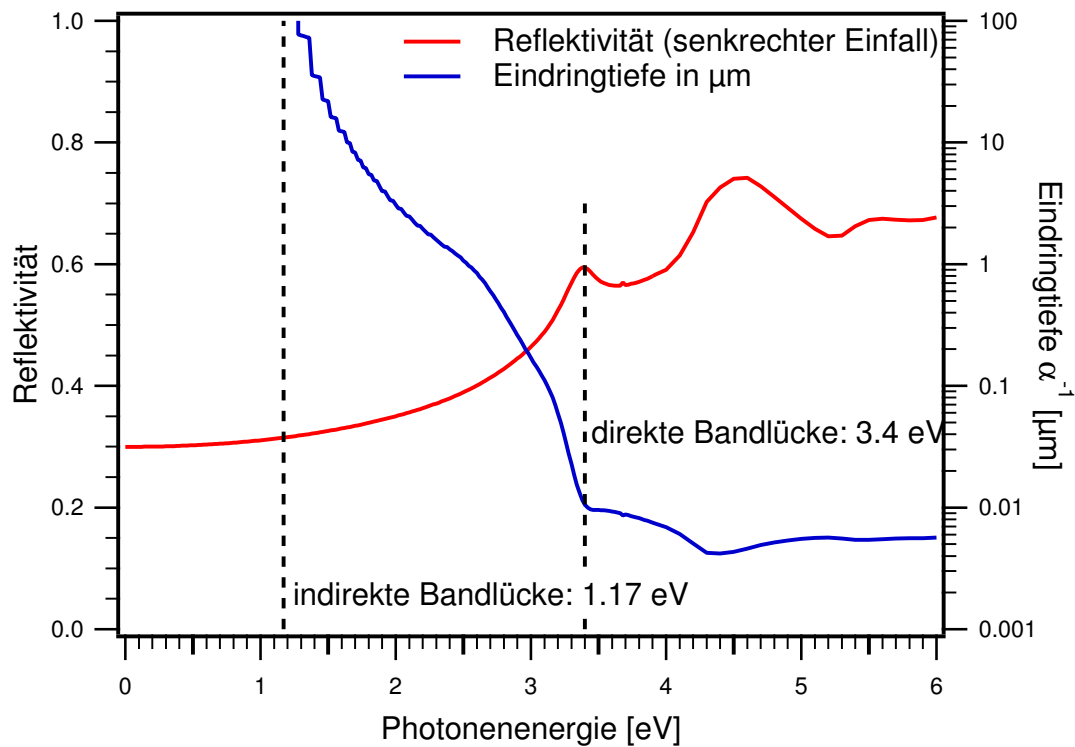
zeigt die Eindringtiefe keine ausgeprägte Struktur mehr.

In Tab. 4.1 sind einige mechanische und thermodynamische Materialkonstanten von Si zusammengestellt, die in dieser Arbeit an verschiedenen Stellen verwendet werden. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Tatsachen, dass Si die vierthöchste Debye-Temperatur aller Elemente des Periodensystems aufweist. Ähnliches gilt für die Schmelztemperatur von 1683 K, die – abgesehen von den hochschmelzenden Übergangsmetallen – nur noch bei wenigen anderen Elementen höher ist [29, 192]. Die Ursache für diese Eigenschaften liegt in dem stark gerichteten Charakter und dem großen räumlichen Überlapp der  $sp^3$ -Hybridorbitale. Die daraus entstehenden kovalenten Bindungen sind sehr stark und lassen sich nur schwer verzerren, so dass Si ein sehr starres Kristallgitter bildet.

#### 4.1.2. Das Dimer-Modell der Si(001)-Oberfläche

Die Si(001)-Oberfläche war in der Vergangenheit neben ihrer enormen technischen Bedeutung für die Halbleiter-Industrie auch für die Grundlagenforschung von großem Interesse. Insbesondere die Grundzustandsstruktur der sauberen Si(001)-Oberfläche war lange umstritten. Im Laufe der Zeit hat sich jedoch mit dem Dimer-Modell ein Erklärungsansatz entwickelt, der alle experimentellen Beobachtungen zu erklären vermag. In Abb. 4.3 ist die Hierarchie der Relaxationsprozesse dargestellt, die letztlich zum Erreichen der energetisch günstigsten Oberflächenstruktur – der  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion – führen.

Spaltet man in einem Gedankenexperiment einen Si-Kristall entlang einer (001)-Fläche, entstehen pro Si-Atom zunächst zwei gebrochene, ungesättigte Bindungen (engl. *dangling bonds*). Schlier und Farnsworth haben bereits im Jahre 1959 in einer LEED-Studien eine  $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche gefunden und die Vermutung aufgestellt, dass diese auf die Bildung von Si-Dimeren durch eine Verrückung der Oberflächenatome in [110]-Richtung zurückzuführen sei [168]. Benachbarte Atome werden dabei in jeweils



**Abb. 4.2.:** Die optischen Eigenschaften von Si spiegeln die elektronische Bandstruktur wider. Die zugrunde liegenden Daten für Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n + ik$  stammen aus [65, 5, 88].

entgegengesetzte Richtungen verschoben, so dass sich Reihen von Dimeren bilden, die in  $[\bar{1}10]$ -Richtung laufen (vgl. Abb. 4.3(a) und (b)). Die Bildung der symmetrischen  $\sigma$ -Bindungen halbiert die Anzahl der verbleibenden ungesättigten Bindungen auf Kosten einer elastischen Verspannung des Kristallgitters und bewirkt damit eine deutliche Energieabsenkung, die von *Ramstad et al.* mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen mit 1.8 eV pro Dimer quantifiziert wurde [162]. Die in Abb. 4.4(a) zu sehende *vierzählige* Symmetrie des Beugungsbildes kann durch eine 90°-Drehung der Dimerreihen an den Einfachstufen der Si(001)-Oberfläche erklärt werden. Diese Drehung tritt für Oberflächen mit einer Fehlneigung von weniger als 2° in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf [180] und führt zu den beiden eingezeichneten  $(2 \times 1)$ -Rotationsdomänen.

Widersprüche zwischen Theorie und Experiment machten in den folgenden Jahren eine Erweiterung des Dimermodells erforderlich. Während das Modell der symmetrischen Dimere eine metallische Oberfläche vorhersagt [144, 124], wurde in winkelaufgelösten Photoemissions-Experimenten festgestellt, dass die Si(001)-Oberfläche in Wahrheit halbleitend ist [78]. *Chadi* schlug daraufhin ein Modell asymmetrischer Dimere vor [35]. Danach wird je eines der beiden Dimeratome nach oben bzw. nach unten verrückt, was

Atomgewicht [amu]	28.086
Atomdichte [ $10^{28} \text{ m}^{-3}$ ]	5.00
Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ]	2330
Kohäsionsenergie/Atom [eV]	4.63
Volumen-Debye-Temperatur [K]	645
Schmelzpunkt [K / °C]	1683 / 1410
spezifische Wärmekapazität [ $\text{J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ]	10
Wärmeleitfähigkeit (300 K) [ $\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]	1.48
Schallgeschwindigkeiten bei 77 K [ $\text{m s}^{-1}$ ]:	
longitudinal in [100]	8479.6
longitudinal in [110]	9182.8
transversal in [100], Auslenkung in [110]	5869.4
transversal in [110], Auslenkung in [100]	5869.3
transversal in [110], Auslenkung in $[1\bar{1}0]$	4692.9

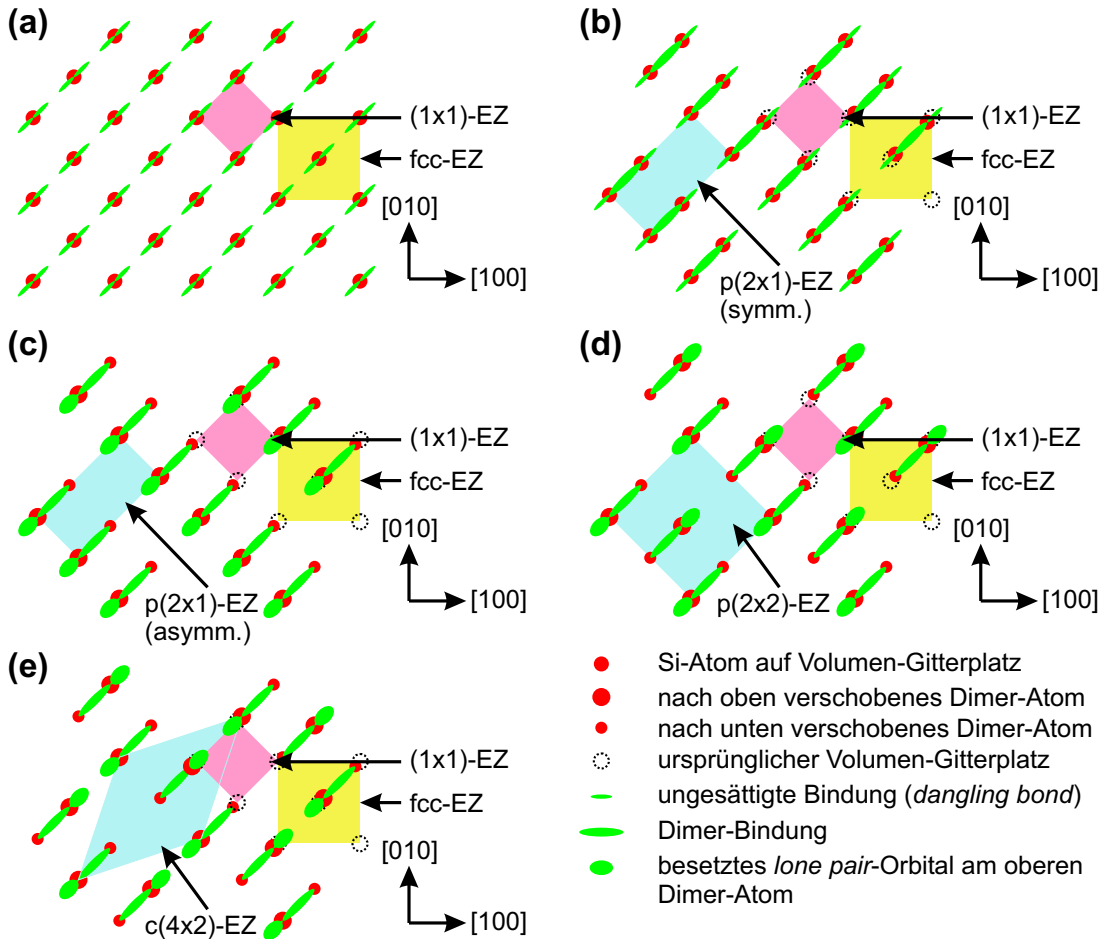
**Tab. 4.1.:** Materialkonstanten von Si [4, 106], Schallgeschwindigkeiten aus [130].

zu einer weiteren Änderung der Elektronenorbitale führt. Das untere Dimeratom ist nun in einer nahezu planaren Konfiguration über drei  $\text{sp}^2$ -Bindungen an seine Nachbaratome gebunden, der unbesetzte Zustand bekommt einen stark p-artigen Charakter. Am oberen Dimeratom dagegen bilden sich drei p-artige Bindungen zu den Nachbaratomen aus, und das ungebundene Orbital erhält einen s-artigen Charakter [188]. Dieser s-artige Zustand liegt energetisch tiefer als der p-artige am unteren Dimeratom, so dass es zu einem Elektronentransfer vom unteren an das obere Atom kommt. Durch das resultierende *lone pair*-Orbital am oberen und das unbesetzte Orbital am unteren Dimeratom erhält das Dimer somit ein elektrisches Dipolmoment. Der Übergang von symmetrischen zu asymmetrischen, verkippten Dimeren (vgl. Abb. 4.3 (b) und (c)) führt zu einer Absenkung der Gesamtenergie um weitere 120 meV pro Dimer [162]. Zwischen dem besetzten und dem unbesetzten Oberflächenzustand entsteht dabei eine Bandlücke, d.h. die Oberfläche ist – in Übereinstimmung mit den Experimenten – halbleitend. Die beschriebene Absenkung der Gesamtenergie durch einen Symmetriebruch wird in Anlehnung an die Molekülphysik als *Jahn-Teller-Effekt*<sup>2</sup> bezeichnet [125].

Das Modell der verkippten Dimere (engl. *buckled dimers*) ermöglichte neben der Erklärung der elektronischen Struktur auch die Entschlüsselung der Rekonstruktionen der Si(001)-Oberfläche. Sowohl mit beugenden Methoden (Heliumatomstreuung (HAS) [21, 22], LEED [181, 121]) als auch im Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope*, STM [156, 158]) sind Hinweise auf eine  $\text{p}(2 \times 1)$ -,  $\text{p}(2 \times 2)$ - und  $\text{c}(4 \times 2)$ -Rekonstruktion gefunden worden. Während bei Raumtemperatur in der Mehrzahl der Fälle nur eine  $\text{p}(2 \times 1)$ -Struktur beobachtet wurde, fand man bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 200 \text{ K}$ ) größere Einheitszellen ( $\text{p}(2 \times 2)$  und  $\text{c}(4 \times 2)$ ). Diese Tieftemperatur-Rekonstruktionen konnten durch verschiedene Anordnungen der verkippten Dimere erklärt werden. Die

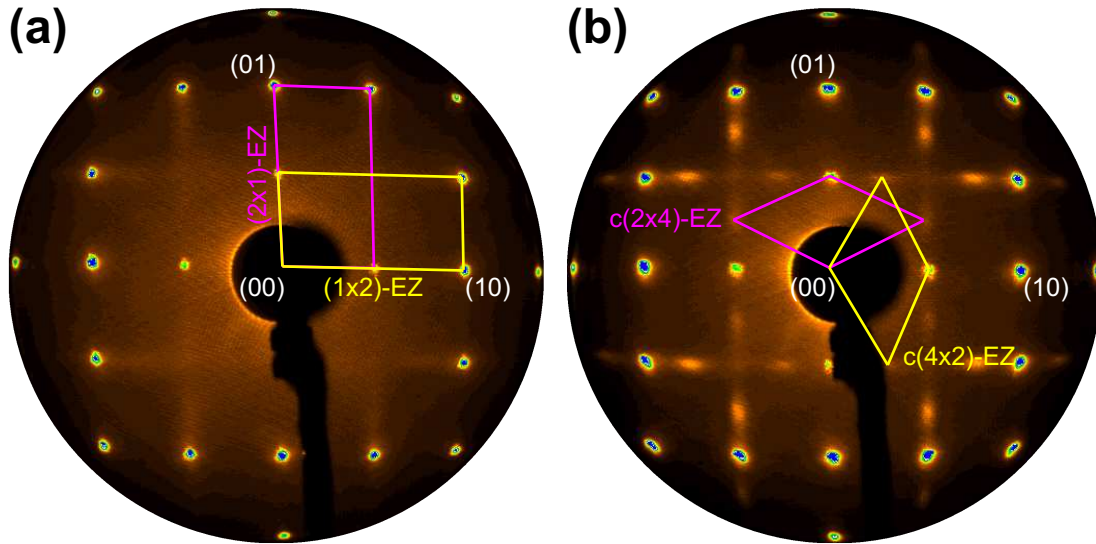
<sup>2</sup>Ursprünglich sagt das Jahn-Teller-Theorem (1937) einen Symmetriebruch in nicht-linearen Molekülen mit energieentarteten Zuständen voraus, der zu einer Verringerung der Gesamtenergie führt.





**Abb. 4.3.:** Hierarchie der Relaxationsschritte, die zur Bildung der  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion auf der Si(001)-Oberfläche führen: (a) die volumenterminierte Si(001)-Oberfläche, (b) Bildung von Reihen symmetrischer Dimere in  $[\bar{1}10]$ -Richtung, (c) gleichsinnige Verkipfung (*buckling*) der Dimere durch Rehybridisierung, (d) und (e) Bildung einer  $p(2 \times 2)$ - bzw.  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion führt zum Abbau der elastischen Verspannung in den tiefer liegenden Atomlagen

Dimere können zwei stabile Konfigurationen mit einem Winkel von etwa  $\pm 19^\circ$  zwischen Dimerachse und Oberfläche annehmen [162]. Im einfachsten Fall sind alle Dimere in die gleiche Richtung verkippt, und es ergibt sich die asymmetrische  $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion in Abb. 4.3(c). Alterniert dagegen die Verkipprungsrichtung entlang einer Dimerreihe, erhält man die Abb. 4.3 (d) und (e) dargestellten  $p(2 \times 2)$ - bzw.  $c(4 \times 2)$ -Strukturen. Bei der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion sind die Dimere in benachbarte Dimerreihen gleichsinnig, bei der  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion entgegengesetzt geneigt. Durch die alternierende Verkipfung der Dimere entlang der Dimerreihen wird die elastische Verspannung in den tiefer liegenden Atomlagen verringert. Der resultierende Energiegewinn zwischen der asymmetrischen  $p(2 \times 1)$  und der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion beträgt etwa 48 meV/Dimer, wobei die  $c(4 \times 2)$ -Struktur nach den DFT-Rechnungen von *Ramstad et al.* noch einmal um weitere



**Abb. 4.4.:** LEED-Bilder der sauberen Si(001)-Ausgangsfläche bei einer Proben­temperatur von (a) 300 K und (b) 80 K. Die Elektronenenergie betrug in beiden Fällen 50 eV. Zusätzlich zu den Normalreflexen sind die Einheitszellen der Oberflächenrekonstruktionen für beide Rotationsdomänen markiert.

3 meV/Dimer günstiger ist als die  $p(2 \times 2)$  [162]. Sowohl STM- als auch LEED-Bilder (s. Abb. 4.4(b)) zeigen bei tiefen Temperaturen eine  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, so dass diese allgemein als Grundzustandsstruktur der Si(001)-Oberfläche akzeptiert ist [158, 156]. Die von *Ramstad et al.* berechneten Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Relaxationsschritten führen in der Summe auf eine Energieabsenkung von 1.971 eV pro Dimer, wobei der weitaus größte Anteil (97.4 %) auf die Absättigung der *dangling bonds* und die mit dem *buckling* einhergehende Rehybridisierung zurückzuführen ist, während die elastischen Relaxation in den tiefer liegenden Schichten nur noch einen geringen Einfluss hat [162].

Die Tatsache, dass STM-Bilder bei Raumtemperatur von symmetrischen Dimeren dominiert werden, wurde zuerst von *Hamers et al.* durch ein schnelles Hin- und Herkippen der Dimere erklärt [158]. Diese These wurde später auch von *Dabrowski* und *Scheffler* mittels DFT-Rechnungen unterstützt: da die Energiebarriere zwischen den beiden Dimerorientierungen nur 100 meV beträgt, wechselt das Dimer bei Raumtemperatur durch thermische Anregung seine Verkipprungsrichtung mit einer Frequenz von  $10^{12}$  Hz, während die benötigte Zeit zur Aufnahme eines Dimers mit dem STM von der Größenordnung 1 ms ist [36]. Infolge der zeitlichen Mittelung erscheint das Dimer im STM-Bild symmetrisch. Diese Interpretation wird durch die von *Wolkow* im STM beobachtete Zunahme der asymmetrischen Dimere auf Kosten der symmetrischen Dimere, die beim Kühlen der Probe auf 120 K auftritt, bestätigt [156].

Neben symmetrischen wurden in Raumtemperatur-STM-Bildern jedoch auch asymmetrische Dimere beobachtet [158, 156], die durch die Verzerrung des Kristallgitters in der Nähe von Dimerfehlstellen (*missing dimer defects*) und an Stufenkanten in einer Ver-

kippungsrichtung stabilisiert werden. Diese Asymmetrie pflanzt sich durch die elastische Verzerrung des Kristallgitters entlang der Dimerreihe fort, aber auch in den benachbarten Dimerreihen kann es zu einer statischen Verkipfung der Dimere kommen, die mit zunehmender Entfernung vom Defekt abnimmt. Ähnliches gilt für Dimere in der Nähe von  $\langle 110 \rangle$ -Stufenkanten. Die Defekten treten infolge der Oberflächenpräparation auf: wird die Si(001)-Oberfläche durch *Flashen* – kurzzeitiges Heizen auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  – gereinigt, sind nach der Präparation etwa 5-10 % der Oberfläche von Defekten bedeckt. Dabei handelt es sich in der Regel um fehlende Dimere, die entweder einzeln oder in Gruppen von zwei bis drei fehlenden Dimeren auftreten.

Der Übergang von der in Abb. 4.4(a) gezeigten  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion zur  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion in Abb. 4.4(b) ist ein Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergang, der bei einer kritischen Temperatur von etwa 200 K stattfindet [101]. Während der Phasenübergang nach Monte Carlo-Simulationen von *Inoue et al.* in einem schmalen Temperaturbereich stattfinden sollte, beobachtet man im Experiment einen sehr breiten Übergangsbereich von etwa 150 K [101, 181]. Die Verbreiterung wird durch defektinduzierte Verkipfungen der Dimere erklärt, die auch bei Temperaturen weit oberhalb von 200 K bereits Nukleationskeime für die  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zur Verfügung stellen. Andererseits wird durch den Abstand zwischen den Defekten aber auch die maximale Größe der  $c(4 \times 2)$ -Domänen beim Abkühlen der Probe beschränkt. Beim Aufwärmen der Probe werden im Beugungsexperiment anhand der Zunahme der  $c(4 \times 2)$ -Reflexe zwei Stufen des Phasenüberganges erkennbar. Da die Kopplung zwischen den Dimerreihen schwächer ist als die Kopplung entlang einer Dimerreihe, nimmt beim Erhitzen der Probe zunächst die Korrelation zwischen den Dimerreihen ab, und die Breite der Beugungsreflexe nimmt in der entsprechenden Richtung zu (in Abb. 4.3 wäre dies die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung). Erst bei höheren Temperaturen nimmt auch die Reflexbreite in der Richtung zu, die der Korrelation der Dimere entlang der Dimerreihen entspricht [181, 121, 96]. Dieser Effekt wird auch bei Vergleich von Abb. 4.4(a) und (b) deutlich. Die  $c(4 \times 2)$ -Reflexe aus Abb. 4.4(b) sind in Abb. 4.4(a) zu Streifen zwischen den Si-Normalreflexen verlaufen. Ihre Breite hat sich jedoch nur wenig geändert.

### 4.1.3. Präparation der sauberen Si(001)-Oberfläche

Die verwendeten Si-Proben wurden aus einem Sb-dotierten 4"-Wafer ( $525\ \mu\text{m}$  dick, Fehlneigung  $< 0.2^\circ$ , spezifischer Widerstand 10-20  $\text{m}\Omega\ \text{cm}$  [Herstellerangaben Fa. Holm]) geschnitten und vor dem Einbau in die UHV-Apparatur durch mehrfaches Abwischen mit Ethanol gereinigt. Die Probengröße betrug  $16 \times 4\ \text{mm}^2$ . Um eine Ni-Kontamination zu vermeiden, wurde während der Präparation jeglicher Kontakt mit Edelstahl vermieden. Nach dem Ausheizen der Apparatur wurde die Probe für mehrere Stunden auf einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  gehalten, um Probe und Probenhalter gründlich auszugasen. Der letzte Präparationsschritt bestand im Entfernen der natürlichen Oxidschicht, die die reine Si-Oberfläche bedeckt. Dazu wurde die Probe durch direkten Stromdurchgang für etwa 5 s auf  $1130^\circ\text{C}$  erhitzt (*Flashen*), dann zügig auf  $1000^\circ\text{C}$  abgekühlt, und letztlich durch ein langsames Herunterdrehen des Probenstromes (innerhalb von etwa 60 s) abgekühlt. Der Druck in der Kammer blieb dabei stets im Bereich von einigen  $10^{-9}$  mbar. Dieses Vorgehen lieferte in Beugungsexperimenten auf der reinen Si(001)-Oberfläche eine besonders gut ausgeprägte  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion [96]. Die Prozedur wurde vor jeder

neuen Messreihe wiederholt. Mit einem ähnlichen Verfahren erhielten *Swartzentruber et al.* Si(001)-Flächen mit einer Defektdichte von weniger als 5 % [180].<sup>3</sup>

#### 4.1.4. Auswahl eines geeigneten Adsorbates

Für die Untersuchung der transienten Erwärmung einer Festkörperoberfläche eignen sich nicht alle Materialien gleichermaßen. Um in einem Beugungsexperiment eine spürbare Änderung der Reflexintensität aufgrund des Debye-Waller-Effektes zu erzielen, muss ein Material gewählt werden, das zum einen durch den IR-Pumpimpuls stark erwärmt wird und andererseits bei dieser Erwärmung eine deutliche Erhöhung der atomaren Schwingungsamplituden zeigt. Im Folgenden wird anhand einiger vereinfachender Annahmen eine Kennzahl  $\zeta$  hergeleitet, in die die wesentlichen Materialparameter einfließen. Um die Diskussion auf das Wesentliche zu beschränken, sind einige komplizierende Umstände, z.B. die unterschiedlichen Debye-Temperaturen für Oberfläche und Volumen, die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, Abweichungen der Materialkonstanten für dünne Filme von den Volumen-Werten, sowie die konkrete Variation der Lichtintensität mit dem im Material zurückgelegten Weg, vernachlässigt worden.

Bei einem auf die Oberfläche eingestrahlichten Energiefluss  $F_{\text{in}}$  und einer Reflektivität  $R$  für die verwendete Wellenlänge wird auf der Fläche  $A$  die Energie  $E_{\text{abs}} = (1 - R)F_{\text{in}}A$  absorbiert. Nimmt man nun vereinfachend an, dass die absorbierte Energie  $E_{\text{abs}}$  vollständig im Volumen  $V = \alpha^{-1}A$  absorbiert wird und dieses Volumen dadurch homogen aufheizt, beträgt die Temperaturänderung

$$\Delta T = \frac{E_{\text{abs}}}{C} = \frac{A(1 - R)F_{\text{in}}}{C}. \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet  $\alpha^{-1}$  die Eindringtiefe des Pumpstrahls und  $C = cV = c\alpha^{-1}A$  die Wärmekapazität des angeregten Volumens. Die spezifische Wärmekapazität (pro Volumen)  $c$  kann für hohe Temperaturen ( $T > \Theta_D$ ) durch das Dulong-Petit'sche Gesetz abgeschätzt werden, welches bei einer Atomdichte  $n$  einen Wert  $c = 3k_B n$  liefert.<sup>4</sup> Somit ergibt sich ein Temperatursprung um

$$\Delta T = \frac{\alpha(1 - R)F_{\text{in}}}{3k_B n}. \quad (4.2)$$

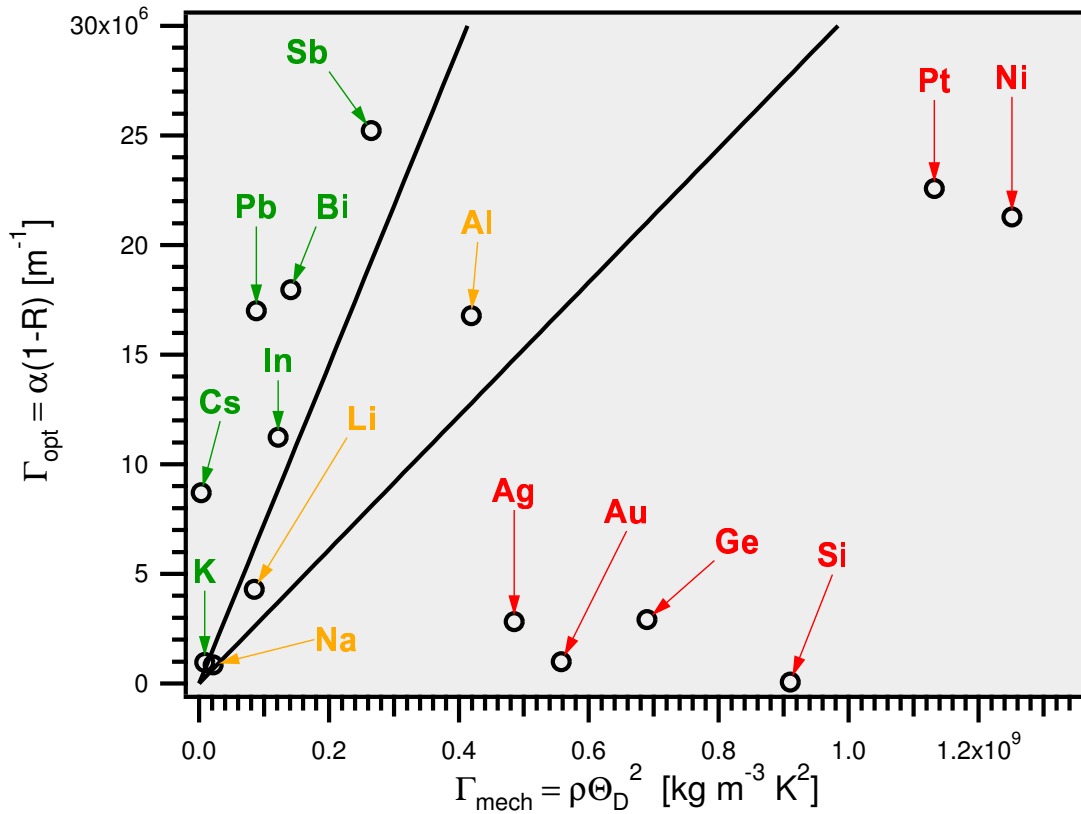
Setzt man dies in die aus Gl. 2.71 und Gl. 2.68 bekannten Ausdrücke für die Amplitude der thermischen Schwingungen und den daraus resultierenden Debye-Waller-Faktor ein, erhält man als Ergebnis die Abnahme der Reflexintensität um den Faktor

$$\frac{I(F_{\text{in}})}{I(F = 0)} = \underbrace{\left[ \exp \left( -\frac{\alpha(1 - R)}{\rho \Theta_D^2} \right) \right]^B}_{\zeta} \quad (4.3)$$

---

<sup>3</sup>Nach einer von *Hata et al.* entdeckten Prozedur kann die Anzahl der verbleibenden Dimerdefekte sogar auf weniger als 1 % gesenkt werden. Dieses Verfahren konnte in diesen Experimenten allerdings nicht eingesetzt werden, da es ein so gründliches Ausgasen des Probenhalters erfordert, dass der Druck beim Flashen  $10^{-10}$  mbar nicht überschreitet [72]. Dies ist mit der maximalen Dauerbetriebstemperatur des hier eingesetzten Cryostaten leider nicht vereinbar.

<sup>4</sup>Das Dulong-Petit'schen Gesetz stimmt bei Raumtemperatur für die Materialien Pb, Bi, Al und In auf  $\pm 6$  % mit dem experimentell bestimmten Wert überein, bei Si ergeben sich jedoch Abweichungen von 25 % [106].



**Abb. 4.5.:** Illustration von Tab. 4.2. Die Parameter  $\Gamma_{\text{opt}} = \alpha(1 - R)$  und  $\Gamma_{\text{mech}} = \rho\Theta_D^2$  folgen aus der Ableitung der Kennzahl  $\zeta$ , wie der Vergleich mit Gl. 4.3 zeigt. Die beiden Trennlinien zur Unterscheidung der „grünen“ von den „gelben“ und „roten“ Materialien wurden willkürlich bei  $\zeta = 0.93$  und  $\zeta = 0.97$  gezogen.

mit

$$B = \frac{(\hbar\vec{K})^2 F_{\text{in}}}{3k_B^2}. \quad (4.4)$$

Dabei ist das Produkt aus Atommasse  $m$  und Atomdichte  $n$  durch die Massendichte  $\rho = mn$  ersetzt worden. Da der Exponent  $B$  alleine vom eingestrahnten Energiefluss  $F_{\text{in}}$  und dem Streuvektor  $\vec{K}$  abhängt, ist die Materialabhängigkeit durch den mit  $\zeta$  bezeichneten Ausdruck bestimmt. Je kleiner  $\zeta$  ist, desto stärker nimmt die Reflexintensität als Folge der Laseranregung ab. In Tab. 4.2 ist der Parameter  $\zeta$  für einige Elemente berechnet worden, Abb. 4.5 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse als Funktion der Parameter  $\Gamma_{\text{opt}} = \alpha(1 - R)$  und  $\Gamma_{\text{mech}} = \rho\Theta_D^2$ , die die optischen und mechanischen Eigenschaften der Materialien wiedergeben. Die betrachteten Elemente wurden dabei in drei Kategorien unterteilt. Bei den grün eingezeichneten Elementen darf eine starke Änderung der Reflexintensität in einem Pump-Probe-Beugungsexperiment erwartet werden, die rot dargestellten werden nur eine geringe Änderung zeigen. Die gelb markierten Elemente liegen zwischen diesen Extremen.

Die in Tab. 4.2 zusammengefassten Materialkonstanten erklären, warum die anfäng-

lichen Versuche, mit dem in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Aufbau eine Änderung der Reflexintensitäten in einem RHEED-Experiment auf der reinen Si(001)-Oberfläche zu messen, fehlschlagen. Die große Eindringtiefe des Pumppulses ( $11.6 \mu\text{m}$ ) und die hohe Debye-Temperatur von Si führen nur zu einer sehr geringen Änderung der Reflexintensität. In Anbetracht der Tatsache, dass zu diesem Zeitpunkt noch wenig Erfahrung bezüglich der Herstellung des räumlichen und zeitlichen Überlapps von Pump- und Probe-Puls vorhanden war, wurde ein geeignetes Adsorbat gesucht, das auf die Si(001)-Oberfläche aufgedampft werden konnte und beim dem im Pump-Probe-Experiment eine starke Änderung der Reflexintensität zu erwarten war. Nach Tab. 4.2 sind Bi und Pb aufgrund ihrer starken Absorption und geringen Debye-Temperaturen hervorragende Kandidaten. Die Wahl fiel letztlich auf Bi, da bereits bekannt war, dass es möglich ist, wohlgeordnete Bi-Filme auf Si(001) aufzuwachsen. Dies ist ein weiteres, wesentliches Kriterium für die Auswahl eines Adsorbates, das einige der in Tab. 4.2 genannten Materialien nicht erfüllen. Ein defektreicher, schlecht geordneter Film würde sowohl die Aufnahme eines Beugungsbildes mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis als auch die Interpretation der Resultate erschweren.

Die Ergebnisse in Tab. 4.2 können somit für die Auswahl geeigneter Untersuchungsgegenstände nur einen ersten Fingerzeig liefern, da auch oberflächenspezifische Effekte, wie z.B. der Einfluss von Oberflächenzuständen, die vom Volumenwert abweichende Oberflächen-Debye-Temperatur und das Auftreten struktureller Phasenübergänge, die durch optische Anregung von Oberflächenzuständen herbeigeführt werden, in der Diskussion, die zu Gl. 4.3 führte, nicht berücksichtigt sind.<sup>5</sup>

## 4.2. Morphologie der Bi-Filme

### 4.2.1. Volumeneigenschaften von Bi

Die Elemente Bi, As und Sb gehören zur fünften Hauptgruppe des Periodensystems und kristallisieren in der A7-Kristallstruktur, die auch als *Arsen-Struktur* bezeichnet wird. Bi ist ein Halbmetall mit einem Überlapp von nur 30-50 meV zwischen Leitungs- und Valenzband und einer daraus resultierenden sehr geringen Anzahl freier Ladungsträger ( $2 \times 10^{-5}$  Elektronen pro Einheitszelle) [59]. Aufgrund der geringen Fermi-Energie der Elektronen und der geringen effektiven Masse der Ladungsträger ( $m^* = 10^{-2} \dots 10^{-3} m_e$ ) ist die Fermi-Wellenlänge in Bi besonders hoch ( $\lambda_F = 30 \dots 40 \text{ nm}$ ), so dass *Quantisierungseffekte* leicht beobachtet werden können [55]. Da die geringen effektiven Massen der Ladungsträger auch zu besonders großen Werten vieler Transportkoeffizienten führen, konnten eine Reihe von thermoelektrischen und magnetischen Effekten erstmals bei Untersuchungen an Bi-Kristallen beobachtet werden. Beispiele dafür sind der Seebeck-Effekt, der de Haas-van Alphen-Effekt und der Shubnikov-de Haas-Effekt [59]. Neben diesen eher fundamentalen Fragestellungen hat Bi in der jüngeren Vergangenheit auch

---

<sup>5</sup>Ein Beispiel für die Anregung eines Oberflächenzustandes stellt die in Kap. 4.1.2 eingehend diskutierte  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche dar. *Weinelt et al.* haben gezeigt, dass durch Anregung mit einem IR-Laserpuls ( $\lambda = 734 \text{ nm}$ ) ein signifikanter Anteil der Si-Dimere angeregt werden kann [194], was zu einem Hin- und Herkippen der Dimere und damit zu einer reduzierten Intensität der  $c(4 \times 2)$ -Reflexe führt.

	$\alpha^{-1}$ [nm]	R(0°)	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\Theta_D$ [K]	$\zeta$
Si	11574	0.329	2330	625	0.9999
Au	13.3	0.9868	19300	170	0.9982
Ge	197.6	0.423	5320	360	0.9958
Ag	11.0	0.9690	10500	215	0.9942
Ni	14.5	0.6915	8900	375	0.9831
Pt	12.8	0.7110	21400	230	0.9803
Na	18.4	0.9844	970	150	0.9620
Al	7.53	0.8736	2700	394	0.9607
Li	16.7	0.9283	530	400	0.9505
In	9.6	0.8921	7310	129	0.9121
Sb	12.9	0.6747	6620	200	0.9089
K	26.9	0.9743	860	100	0.8949
Bi	16.7	0.7	9800	120	0.8802
Pb	15.7	0.7331	11400	88	0.8250
Cs	25.5	0.7789	1900	40	0.0574

**Tab. 4.2.:** Abschätzung der Intensitätsabnahme im Beugungsbild verschiedener Elemente bei optischer Anregung mit IR-Licht ( $\lambda = 800$  nm). Die optischen Konstanten stammen aus [33, 145, 142, 173], Massendichte und Volumen-Debye-Temperatur aus [4].

einiges Potential für technische Anwendungen gezeigt, die hauptsächlich auf die hohe thermoelektrische Kennzahl<sup>6</sup>  $Z$  von Bi zurückzuführen sind [75, 77]. Die besonderen Eigenschaften von Bi werden maßgeblich durch die A7-Kristallstruktur bestimmt und sind auch heute noch Gegenstand kontroverser Diskussionen und zahlreicher Veröffentlichungen [79, 80].

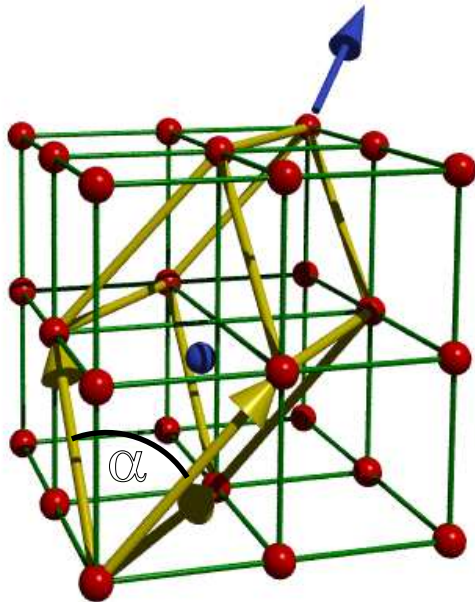
### Die Peierls-Verzerrung

Die A7-Kristallstruktur von Bi, Sb und As geht durch eine *Peierls-Verzerrung*<sup>7</sup> aus einem einfach kubischen Gitter hervor [140]. Die Peierls-Verzerrung beschreibt eine periodische Störung des Kristallgitters, die zu einer Vergrößerung der Einheitszelle und damit zur Verkleinerung der Brillouin-Zone führt [147, 177]. Bei der Rückfaltung der Bänder in die neue, kleinere Brillouin-Zone spalten diese am Brillouin-Zonenrand auf, so dass eine Bandlücke entsteht. Ein Band, das ohne die Verzerrung nur teilweise gefüllt wäre, kann infolge der Rückfaltung in ein vollständig besetztes und ein leeres bzw. nur teilweise gefülltes Band übergehen. Durch die Bandverbiegung am Brillouin-Zonenrand wird die

<sup>6</sup>In der thermoelektrischen Kennzahl  $Z = S^2\sigma/\kappa$  sind die Materialparameter zusammengefasst, die den maximalen Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Bauelementes bestimmen (Seebeck-Koeffizient  $S$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und thermische Leitfähigkeit  $\kappa$ ). Der maximal erreichbare Wert für Volumenmaterialien ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Legierungen) liegt bei etwa  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Für Bi-Nanostrukturen werden erheblich höhere Werte erwartet, was sie für thermoelektrische Anwendungen interessant macht [75, 77].

<sup>7</sup>*Sir Rudolph Peierls*, deutsch-britischer Physiker, 1907-1995. Das Pendant zur Peierls-Instabilität in der Festkörperphysik wird in der physikalischen Chemie als *Jahn-Teller-Effekt* bezeichnet. Dieser wurde bereits bei der Diskussion der Si(001)-c(4 × 2)-Struktur erwähnt.

durchschnittliche Energie der Elektronen im unteren, vollständig besetzten Band verringert, während sie im oberen, teilweise unbesetzten Band zunimmt. Abhängig von der Position der Fermi-Energie kann es dabei zu einer Netto-Absenkung der Energie im elektronischen System kommen, insbesondere wenn das obere Band nach der Verzerrung leer ist. Eine Peierls-Verzerrung ist daher häufig mit einem Metall-Isolator-Übergang verbunden. Da zur Absenkung der Gesamtenergie jedoch der Energieaufwand der elastischen Verzerrung durch den Gewinn bei der elektronischen Energie überkompensiert werden muss, tritt eine Peierls-Verzerrung – im Gegensatz zu Peierls' Modell der linearen Kette – in einem dreidimensionalen Kristall nicht zwingend auf. Die Absenkung der elektronischen Energie ist vielmehr von der konkreten Form der Brillouin-Zone und der Fermi-Fläche abhängig. Auf dem Konzept der Peierls-Verzerrung aufbauend konnte Jones als erster den halbmetallischen Charakter von Bi mit der A7-Kristallstruktur in Verbindung bringen, indem er zeigte, dass die Energie im elektronischen System durch den Übergang zur A7-Struktur deutlich abgesenkt wird [99, 206].



**Abb. 4.6.:** Die A7-Kristallstruktur geht durch eine Peierls-Verzerrung aus einem kubischen Gitter hervor. Zur Konstruktion der A7-Struktur wird das kubische Gitter durch eine rhomboedrische Einheitszelle (gelb eingezeichnet) mit zwei Basisatomen beschrieben, die im ersten Schritt entlang der Raumdiagonale gestreckt wird (blauer Pfeil). Im zweiten Schritt wird das zweite Basisatom (blau eingezeichnet) vom Zentrum der Einheitszelle in Richtung des ersten Basisatoms verschoben, das sich am Ursprung des Koordinatensystems befindet.

### Die Kristallstruktur von Wismut

Die A7-Struktur unterscheidet sich nur geringfügig von einer kubisch-primitiven Struktur. Sie kann konstruiert werden, indem ein kubisches Kristallgitter zunächst durch eine rhomboedrische Einheitszelle mit zwei Basisatomen beschrieben wird, deren Basisvektoren den Flächendiagonalen der kubischen Einheitszelle entsprechen (in Abb. 4.6 gelb eingezeichnet). Der Übergang zur A7-Struktur erfolgt dann in zwei Schritten [206]: im ersten Schritt wird das Gitter entlang der Raumdiagonale gestreckt (angedeutet durch den blauen Pfeil in Abb. 4.6), wobei sich die Winkel zwischen den Basisvektoren von  $60^\circ$  auf einen neuen Wert  $\alpha' < 60^\circ$  verringern. Im zweiten Schritt wird das zweite Basisatom (blau markiert) von seiner ursprünglichen Position im Zentrum der rhomboedrischen Einheitszelle entlang der Raumdiagonale in Richtung des ersten Basisatoms verschoben, so dass der Abstand der beiden Atome statt des 0.5-fachen nur noch das  $2u$ -fache der



Länge der Raumdiagonale beträgt ( $2u < 0.5$ ). Die A7-Struktur ist vollständig durch die Länge  $a$  der rhomboedrischen Gittervektoren, den Winkel  $\alpha'$  und den Parameter  $2u$  charakterisiert. In Tab. 4.3 sind die entsprechenden Parameter, sowie der Abstand  $a_{\text{NN}}$  zwischen nächsten Nachbaratomen für die Elemente As, Sb und Bi bei einer Temperatur von 4.2 K aufgeführt [59, 112].

**Tab. 4.3.:** Parameter der A7-Kristallstruktur von As, Sb und Bi bei 4.2 K [59, 112]

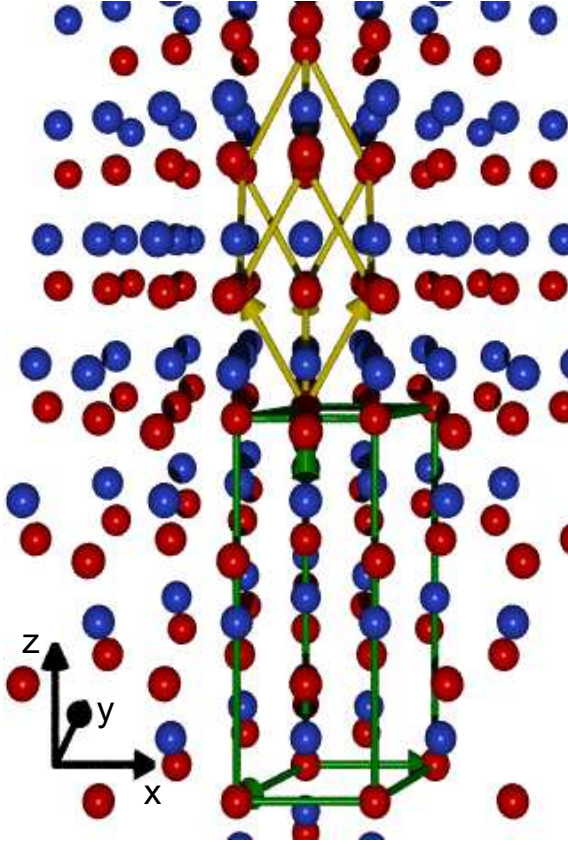
	As	Sb	Bi
$a$ [Å]	4.1018	4.4898	4.7236
$\alpha$ [°]	54.554	57.233	57.35
$2u$	0.45528	0.46724	0.46814
$a_{\text{NN}}$ [Å]	2.5165	2.9023	3.0624

In einer kubisch-primitiven Kristallstruktur hat jedes Atom sechs nächste Nachbarn. Durch die Verschiebung des zweiten Basisatoms rückt dieses näher an drei dieser sechs Nachbarn heran, so dass nun jedes Atom je drei nächste und drei übernächste Nachbarn hat. Entlang der rhomboedrischen [111]-Richtung stellt sich das Kristallgitter daher als eine Übereinanderschichtung von Doppellagen dar (s. Abb. 4.7). Die Bindung zu den drei nächsten Nachbarn in der Doppellage hat einen kovalenten Charakter mit einer hohen Bindungsenergie und Winkel von beinahe  $90^\circ$  zwischen den Bindungen, was deren starken p-Charakter verdeutlicht. Die Bindung zu den übernächsten Nachbarn in der angrenzenden Doppellage ist dagegen deutlich schwächer und hat einen van der Waals-Charakter [59, 202]. Diese Asymmetrie – starke Bindungen innerhalb der (111)-Ebene und schwache Bindungen entlang der [111]-Richtung – erklärt sowohl die Tatsache, dass der Kristall durch Brechen der schwachen Bindungen leicht entlang einer (111)-Fläche gespalten werden kann, als auch die hohe Anisotropie vieler Materialeigenschaften. Ein Beispiel ist der thermische Ausdehnungskoeffizient, der mit  $1.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  entlang der [111]-Richtung um 60 % über dem Wert für die (111)-Ebene ( $1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) liegt [137, 195].

Neben der rhomboedrischen Einheitszelle mit zwei Basisatomen wird manchmal auch die in Abb. 4.7 dargestellte hexagonale Einheitszelle mit einer Basis aus sechs Atomen zur Beschreibung der A7-Kristallstruktur verwendet [79, 80]. Als c-Achse der hexagonalen Struktur wird die [111]-Richtung der rhomboedrischen Einheitszelle gewählt, die eine dreizählige Rotationssymmetrie aufweist. Legt man darüber hinaus die Orientierung des kartesischen Koordinatensystems so fest wie in Abb. 4.7 gezeigt, spannen die y- und die z-Achse eine Spiegelebene auf, zu der aufgrund der dreizähligen Symmetrie der c-Achse zwei weitere äquivalente Spiegelebenen existieren, die ebenfalls die z-Achse enthalten. Weitere Symmetrieelemente<sup>8</sup> sind die Inversionszentren in der Mitte der Verbindungslinien zwischen je zwei nächsten Nachbarn bzw. zwei übernächsten Nachbarn [59].

Aus den Gitterparametern  $a$  und  $\alpha$  der rhomboedrischen Einheitszelle können die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle gemäß  $a_h = a\sqrt{2(1 - \cos \alpha)} = 4.5332 \text{ Å}$  und  $c_h = |\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3| = a\sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha)} = 11.7967 \text{ Å}$  berechnet werden [171]. In dem in Abb. 4.7 eingezeichneten kartesischen Koordinatensystem können die Basisvektoren der

<sup>8</sup>Eine vollständige Liste aller Symmetrieelemente findet man in [32].



**Abb. 4.7.:** In der Zeichnung ist die Doppellagenstruktur entlang der  $[111]$ -Richtung der rhomboedrischen Einheitszelle (gelb markiert) erkennbar. Die beiden Basisatome sind rot und blau eingefärbt. Alternativ zur rhomboedrischen Einheitszelle wird manchmal auch die grün eingezeichnete, hexagonale Einheitszelle mit einer Basis aus sechs Atomen verwendet.

rhomboedrischen und der hexagonalen Einheitszelle damit wie folgt dargestellt werden:

$$\vec{a}_{r1} = \left( -\frac{a_h}{2}, -\frac{a_h}{2\sqrt{3}}, \frac{c_h}{3} \right) \quad (4.5)$$

$$\vec{a}_{r2} = \left( \frac{a_h}{2}, -\frac{a_h}{2\sqrt{3}}, \frac{c_h}{3} \right) \quad (4.6)$$

$$\vec{a}_{r3} = \left( 0, \frac{a_h}{\sqrt{3}}, \frac{c_h}{3} \right) \quad (4.7)$$

für die rhomboedrische Einheitszelle und

$$\vec{a}_{h1} = \vec{a}_{r1} - \vec{a}_{r3} = \left( -\frac{a_h}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_h, 0 \right) \quad (4.8)$$

$$\vec{a}_{h2} = \vec{a}_{r2} - \vec{a}_{r1} = (a_h, 0, 0) \quad (4.9)$$

$$\vec{a}_{h3} = \vec{a}_{r1} + \vec{a}_{r2} + \vec{a}_{r3} = (0, 0, c_h) \quad (4.10)$$

für die hexagonale Einheitszelle [137, 79, 80].

Drückt man die Positionen der beiden Basisatome bezüglich eines Gitterpunktes durch  $\vec{r}(\kappa) = 2uc_h(\kappa - 1)\vec{e}_z$  aus, befindet sich das erste Basisatom ( $\kappa = 1$ ) auf einem Gitterpunkt, während das zweite ( $\kappa = 2$ ) um die Strecke  $2uc_h$  entlang der c-Achse verschoben ist.<sup>9</sup> Die Positionen aller Atome der A7-Struktur können dann in kartesischen Koordina-

<sup>9</sup>Üblicherweise wird die Basis der rhomboedrischen Einheitszelle so beschrieben, dass beide Atome

ten beschrieben werden durch [171]

$$\begin{aligned} \vec{r}(\vec{n}, \kappa) = & \left\{ \frac{1}{2}(n_1 - n_3)a_h \right\} \vec{e}_x + \left\{ \frac{1}{6}(-n_1 + 2n_2 - n_3)\sqrt{3}a_h \right\} \vec{e}_y + \dots \\ & \dots \left\{ \frac{1}{3}(n_1 + n_2 + n_3) + 2u(\kappa - 1) \right\} c_h \vec{e}_z \end{aligned} \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnen die Variablen  $n_1, n_2$  und  $n_3$  ganze Zahlen. Aus der Darstellung der z-Komponente können die Lagenabstände innerhalb einer Doppellage (*Intralagenabstand*) und zwischen benachbarten Doppellagen (*Interlagenabstand*) bestimmt werden [140, 137]:

$$d_{\text{intra}} = \left( 2u - \frac{1}{3} \right) c_h = 1.5903 \text{ \AA} \quad (4.12)$$

$$d_{\text{inter}} = \left( \frac{2}{3} - 2u \right) c_h = 2.3420 \text{ \AA} \quad (4.13)$$

### Elektronische Struktur und optische Eigenschaften

Festkörper, in denen elektronische Bänder das Fermi-Niveau schneiden, sind formal den Metallen zuzuordnen. Bei einigen Metallen ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau jedoch um Größenordnungen geringer als z.B. bei Cu, Ag und Au. Prominente Beispiele für diese als *Halbmetalle* bezeichnete Klasse von Materialien sind Bi, Sb und As. Sie können aufgrund der stark gerichteten Bindungen zu ihren nächsten Nachbaratomen und aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte ( $n_{\text{Bi}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  im Gegensatz zu  $n_{\text{Cu}} = 8.47 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [79, 80, 4]) in vielerlei Hinsicht als Halbleiter mit fünf besetzten Bändern beschrieben werden [59]. Die Frage, ob die Materialeigenschaften eher metall- oder eher halbleiter-typisch sind, hängt stark von äußeren Parametern wie der Temperatur, dem Druck oder auch dem relativen Beitrag der Oberflächen im Vergleich zum Kristallvolumen ab. Letzterer ist insbesondere beim Bi von Bedeutung, da die niedrig indizierten Bi-Oberflächen (111), (110) und (100) eine deutlich höhere Ladungsträgerdichte und damit einen stärkeren metallischen Charakter als das Kristallvolumen aufweisen, so dass man die Oberfläche als ein zweidimensionales Metall auf einem halbleitenden Substrat betrachten kann [79, 80].

Die Valenzelektronen von Bi, Sb und As haben die Konfiguration  $s^2p^3$  plus einer komplett gefüllten d-Schale, sowie einer zusätzlichen vollständig gefüllten f-Schale beim Bi. Während die Kernelektronen und die d-Elektronen von den Bindungen im Festkörper weitgehend unbeeinflusst bleiben, bilden die s- und p-Elektronen Hybridorbitale [59]. Die Beimischung der s-Zustände zu den energetisch höher liegenden p-Zuständen ist jedoch aufgrund der großen Energielücke von 9 eV sehr gering, was den starken p-Charakter der Bindungen zwischen den nächsten Nachbarn in Bi, Sb und As erklärt. Im Gegensatz zu den s-Bändern spalten die von den p-Zuständen abgeleiteten Bänder durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in je zwei Subbänder auf, deren Aufspaltung mit der Ordnungszahl des Elementes zunimmt: 0.36 eV für As, 0.6 eV für Sb und 1.5 eV für Bi [59].

---

symmetrisch um einen Vektor  $\pm uc\vec{e}_z$  gegen den jeweiligen Gitterpunkt verschoben sind. Die hier gewählte Darstellung wurde der besseren Anschaulichkeit halber so gewählt, dass die Basisvektoren in Abb. 4.7 Atome verbinden.

Die zehn Valenzelektronen pro Einheitszelle füllen genau fünf Bänder, d.h. die beiden s-Bänder und drei der sechs p-Bänder [79, 80]. Der metallische Charakter wird daher in allen drei Materialien durch den Überlapp des dritten und vierten p-Bandes erzeugt, der beim Bi stärker durch den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst wird als bei Sb und As. Die Größe des Bandüberlapps beträgt bei As und Sb 200-500 meV, bei Bi sogar nur 30-50 meV. Diese geringen Werte werden durch die Peierls-Verzerrung des Kristallgitters bewirkt, die beinahe entlang des kompletten Brillouin-Zonenrandes zur Entstehung einer Bandlücke führt, welche nur an wenigen Punkten von Elektronen- und Löcher-“Taschen“ durchbrochen wird [206]. In der Folge nimmt die elektronische Zustandsdichte beim Bi in einem schmalen Fenster um die Fermi-Energie um mehr als zwei Größenordnungen ab [79, 80]. Die Anzahl der freien Ladungsträger folgt der Größe des Bandüberlapps: pro Einheitszelle findet man in As etwa  $10^{-2}$ , in Sb  $3 \times 10^{-3}$  und in Bi  $2 \times 10^{-5}$  freie Elektronen [59].

Der größte Teil der veröffentlichten Daten zu den optischen Eigenschaften von Bi bezieht sich auf die (111)-Oberfläche, da diese die natürliche Spaltfläche darstellt. Eine Untersuchung der Reflektivität gespaltener Bi-Kristalle für Photonenenergien im Bereich 1...5 eV ergab beim Abkühlen von 300 K auf 77 K eine Zunahme um etwa 20 % [23]. In Tab. 4.4 sind die Reflektivität und die Eindringtiefe  $\alpha^{-1}$  für Licht der Wellenlängen  $\lambda = 800$  nm und 400 nm zusammengefasst. Der dort angegebene Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wurde an 100...600 nm dicken Bi-Filmen gemessen, die im Vakuum aufgedampft wurden [66].<sup>10</sup> Bedingt durch die Kristallstruktur weisen auch die optischen Eigenschaften von Bi eine starke Anisotropie auf [113]. Die experimentell bestimmte Austrittsarbeit von Bi beträgt  $\Phi_{\text{Bi}} = 4.25$  eV [100].

T [K]	$\lambda$ [nm]	$R$	$\alpha^{-1}$ [nm]
77	800	0.9	16.7
300	800	0.7	
77	400	0.75	14.6
300	400	0.57	

**Tab. 4.4.:** Optische Konstanten von Bi bei 77 K und bei Raumtemperatur: Reflektivität  $R$  und Eindringtiefe  $\alpha^{-1}$  für Licht der Wellenlängen  $\lambda = 800$  nm und 400 nm [66, 23]

#### 4.2.2. Die Bi(111)-Oberfläche: Einkristalle und Bi(111)/Si(001)

In der ersten systematischen Studie von Bi-Einkristallen (*Jona*, 1967) ist die dreizählige Symmetrie der (111)-Oberfläche im LEED-Bild deutlich erkennbar. Es zeigt eine  $(1 \times 1)$ -Rekonstruktion mit einer Gitterkonstante, die der volumenterminierten Struktur entspricht [97]. Im Gegensatz zu As weist die Bi(111)-Spaltfläche auch nach Monaten in Umgebungsluft keine Zeichen von Oxidation auf [97, 23]. Die geringe Reaktivität gegenüber  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist auf das Fehlen freier Bindungen an der Oberfläche

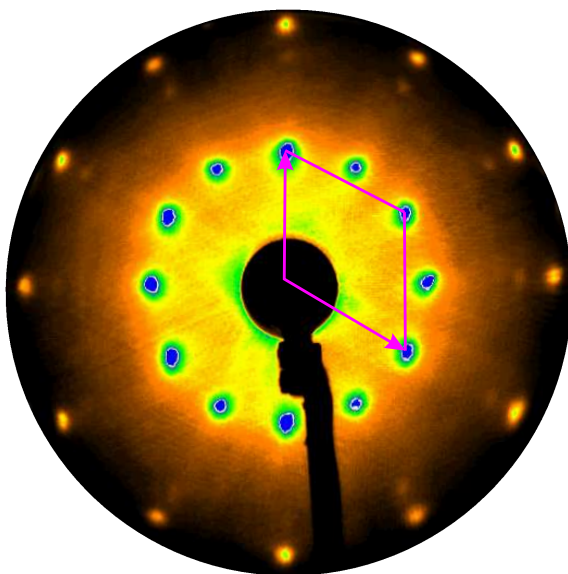
---

<sup>10</sup>Weitere Informationen zur Schichtdicke, zum Substrat und der Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurden, sind in der Veröffentlichung leider nicht angegeben. In [66] und [23] werden auch keine Angaben zur Polarisierung des verwendeten Lichtes gemacht.

zurückzuführen, da der Kristall von einer Bi-Doppellage terminiert ist, innerhalb derer die kovalenten Bindungen vollständig gesättigt sind. Dies macht die Bi(111)-Fläche zur energetisch günstigsten Oberfläche von Bi und erklärt, warum sie die natürliche Spaltfläche des Bi-Kristalls und die präferierte Wachstumsorientierung dünner Bi-Filme auf vielen Substraten ist [79, 80, 137, 161]. *Mönig et al.* bestätigten in einer IV-LEED-Studie dieses Modell der Bi(111)-Oberfläche [137]. Dabei zeigte sich, dass im Bezug auf die Volumenstruktur nur eine geringe Zunahme (+0.5 % und +1.9 %) der ersten beiden Lagenabstände senkrecht zur Oberfläche stattfindet. Die aus den IV-LEED-Rechnungen bestimmten Oberflächen-Debye-Temperaturen sind mit 71 K in der ersten und 77 K in der zweiten Atomlage deutlich niedriger als der Volumenwert (120 K).

Bei der Deposition von Bi-Filmen auf Si(001) sind, je nach Probertemperatur, bei der der Film aufgedampft wird, zwei Wachstumsmodi zu unterscheiden. Bei Temperaturen  $T < 280$  K wächst der Bi-Film auf der sauberen Si(001)-Oberfläche im *Frank-van der Merwe*-Modus, d.h. Lage für Lage [49]. Die daraus resultierende Schicht weist neben einer homogenen Dicke allerdings auch eine hohe Defektdichte und eine geringe kristalline Ordnung auf, da die Bi-Atome nur deshalb keine Inseln bilden, weil sie aufgrund der tiefen Temperatur kaum mobil sind. *Fan et al.* haben mit Hilfe einer Auger-Elektronen-Spektroskopie-Messung (AES) während des Erwärmens eines bei 80 K aufgewachsenen Bi-Filmes festgestellt, dass die Inselbildung erst bei Temperaturen oberhalb von 280 K einsetzt [49]. In diesem Temperaturbereich findet der Übergang zum *Stranksi-Krastanow*-Wachstumsmodus statt. Dampft man bei Temperaturen oberhalb von 280 K, also auch bei Raumtemperatur, Bi auf die saubere Si(001)-Oberfläche auf, bildet sich zunächst ein geschlossener Film von Bi-Atomen, die mit einer Bindungsenergie von 2.3 eV kovalent an das Si-Substrat gebunden sind [103, 109]. Weitere Deposition führt zur Nukleation von dreidimensionalen Bi-Inseln mit rhomboedrischer (111)-Orientierung auf der Benetzungsschicht. Die Bi-Benetzungsschicht entspricht einer Bedeckung von einer halben Monolage, bezogen auf die Flächendichte der Si(001)-Oberflächenatome [103]. Sie stabilisiert die Si(001)-(1x1)-Rekonstruktion, jedoch besteht keine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Bi-Atomen, so dass eine schlecht geordnete Adsorbatlage entsteht. Diese kann durch Heizen auf 500 K ausgeheilt werden, wonach die Intensität und Schärfe der (1x1)-Reflexe zunimmt [49, 50]. Erwärmt man den Film auf Temperaturen von ca. 800 K, kommt es zur thermisch induzierten Desorption der Bi-Inseln, wobei die Benetzungsschicht auf der Oberfläche verbleibt [49, 109].

Für die zeitaufgelösten Elektronenbeugungsexperimente, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, wurde jeweils ein Bi-Film nach folgendem Verfahren auf eine saubere Si(001)-Oberfläche aufgedampft: bei einem Basisdruck von wenigen  $10^{-10}$  mbar wurde die verwendete Sb-dotierte Si(001)-Probe mehrmals für etwa 5 s auf 1400 K aufgeheizt (*geflasht*). Der Erfolg des Flashens wurde anschließend anhand eines LEED-Bildes überprüft, das eine wohlgeordnete Si(001)-(2x1)-Rekonstruktion mit zwei Rotationsdomänen zeigte (s. Abb. 4.4). Anschließend wurde die Probe vor dem Bi-Verdampfer positioniert, und es wurde ein Bi-Film mit einer nominellen Schichtdicke von 6 nm aufgedampft. Die Probe befand sich dabei auf Raumtemperatur. Zuletzt wurde der Film 3 min. lang bei etwa 400 K ausgeheilt, um eine bessere Filmqualität zu erzielen. Im LEED zeigte die Probe danach die in Abb. 4.8 gezeigte zwölfzählige Symmetrie mit scharfen Beugungs-



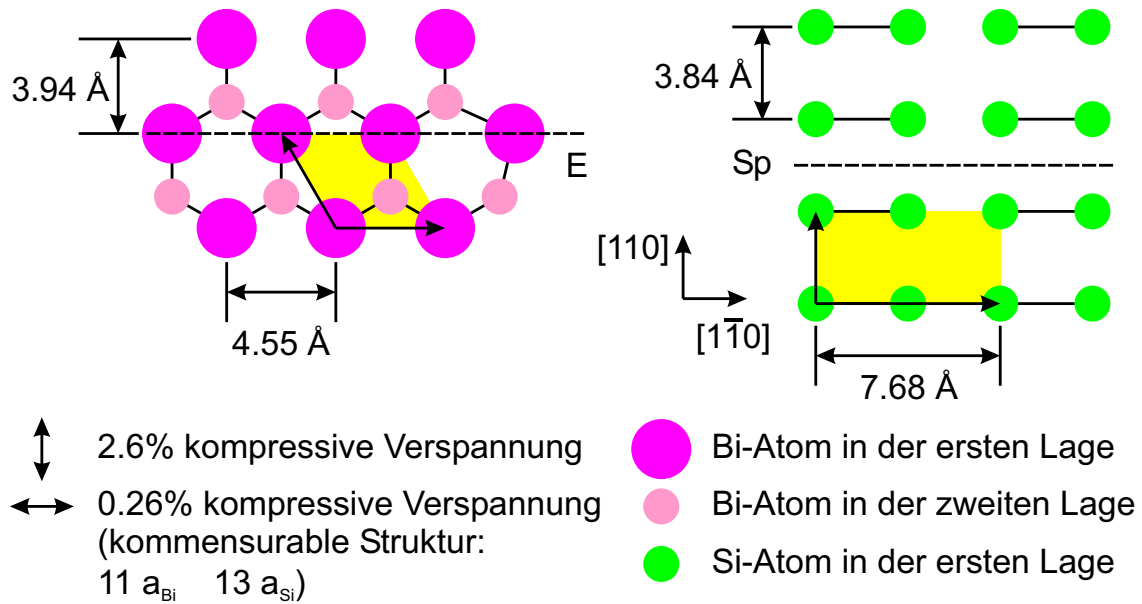
**Abb. 4.8.:** Dünne Bi-Filme auf Si(001) zeigen im LEED ein Beugungsbild mit 12-zähliger Symmetrie. Das Bild wurde bei einer Proben temperatur von 75 K und einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. Die rot eingezeichneten reziproken Gittervektoren markieren eine von vier möglichen Orientierungen der Einheitszelle des Bi(111)-Films auf Si(001). Die Reflexabstände entsprechen einer Gitterkonstante von  $4.52 \text{ \AA}$ , d.h. der Bi-Film ist nur geringfügig verspannt.

reflexen. Da keine Si-Normalreflexe mehr erkennbar sind, kann man schließen, dass der Bi-Film geschlossen ist. Aus dem Abstand der Beugungsreflexe konnte die Gitterkonstante des Bi-Films berechnet werden. Es ergab sich ein Wert von  $a_{\text{Bi}} = 4.52 \text{ \AA}$ , was einer kompressiven Verspannung des Films um 0.4 % gegenüber dem Volumenwert von  $4.538 \text{ \AA}$  entspricht [104].

Das in Abb. 4.9 gezeigte Modell ist bereits an verschiedenen Stellen [102, 104, 95, 73] in ähnlicher Form vorgeschlagen worden. Es zeigt links das Kristallgitter der Bi(111)-Oberfläche, rechts das der Si(001)-(2x1)-Oberfläche mit vertikal verlaufenden Dimerreihen. Da die Dimerreihen bei einer Spiegelung an der mit „Sp“ bezeichneten horizontalen Achse unverändert bleiben, muss auch das Bi-Kristallgitter, das eine dreizählige Symmetrie aufweist, in zwei zueinander um  $180^\circ$  rotierten Orientierungen auftreten, sofern die Ausrichtung des Bi-Films durch Ausrichtung der Dimerreihen vorgegeben wird. Diese um  $180^\circ$  zueinander gedrehten Kristallite werden als Zwillingsdomänen (engl. *twins*) bezeichnet.

Um die dargestellte Orientierung des Bi-Films bezüglich des darunter liegenden Si-Kristallgitters zu verifizieren, wurde in [104] Bi auf eine um  $4^\circ$  fehlgeneigte Si(001)-Oberfläche aufgedampft. Diese weist im Gegensatz zu weniger fehlgeneigten Proben, die jeweils eine Drehung der Si-Dimerreihen an Stufenkanten zeigen (vgl. Kap. 4.1.1), nur eine Orientierung von Dimerreihen auf [25]. Durch einen Vergleich der LEED-Beugungsbilder vor und nach dem Aufdampfen des Bi-Films auf die saubere Si(001)-Oberfläche konnte das Modell bestätigt werden. Somit kann das LEED-Beugungsbild in Abb. 4.8 durch das gleichzeitige Auftreten von vier Ausrichtungen von Bi(111)-Kristalliten erklärt werden: Die Bi-Kristallite richten sich zu den Dimerreihen der Si(001)-Oberfläche wie in Abb. 4.9 gezeigt aus und nehmen dabei beide möglichen Orientierungen ein, so dass Zwillingsdomänen entstehen. Aufgrund der geringen Fehlneigung der regulär verwendeten Si(001)-Proben ändert sich zusätzlich die Ausrichtung der Dimerreihen an jeder Stufenkante um jeweils  $90^\circ$ , d.h. die Dimerreihen verlaufen einmal parallel zu den Stufenkanten und einmal senkrecht dazu. Die Zwillingsdomänen folgen dieser Rotation.

Vergleicht man die Volumen-Gitterkonstanten der Bi(111)-Oberfläche und der Si(001)-

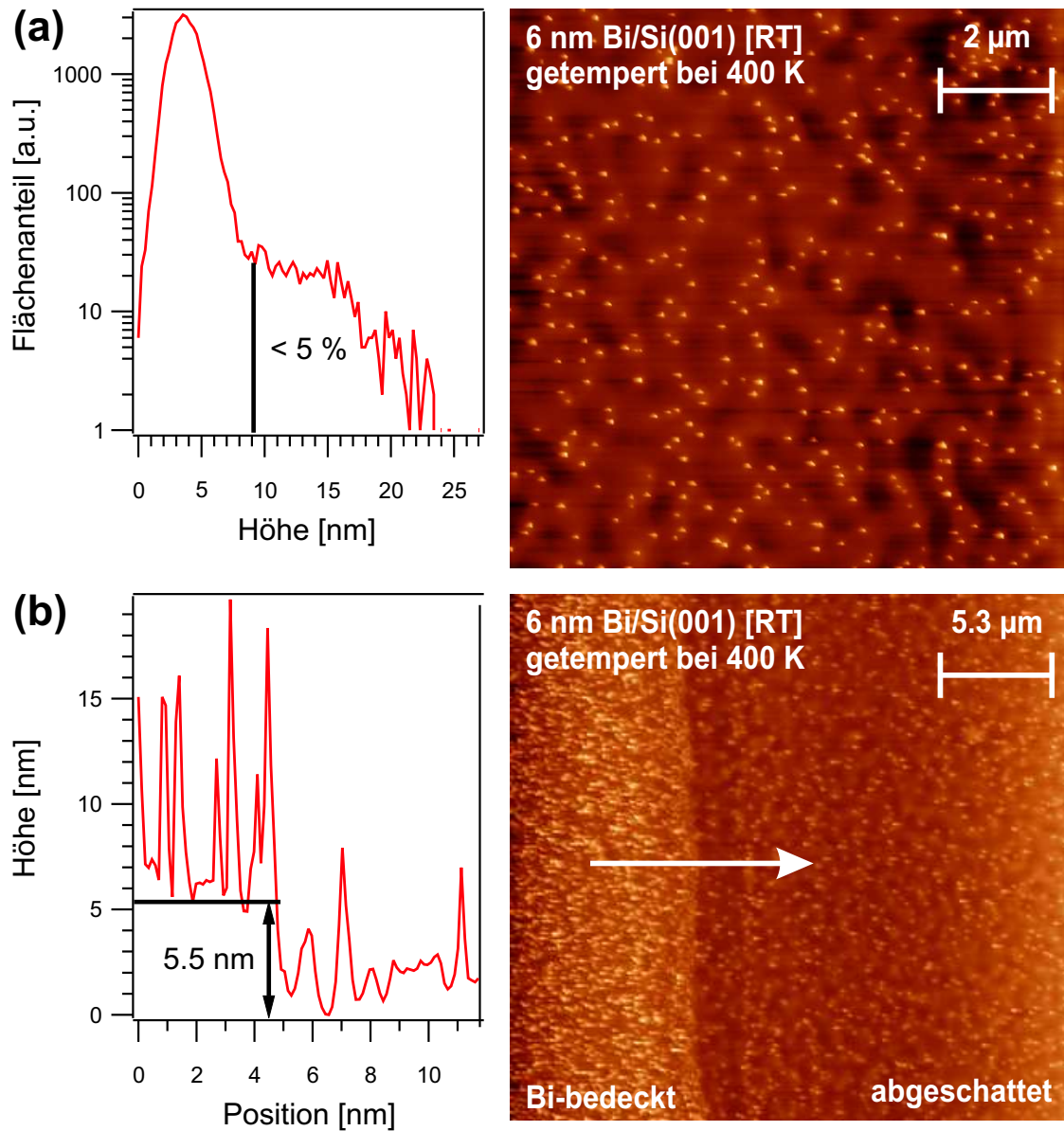


**Abb. 4.9.:** Orientierung der Bi(111)-Filme bezüglich der Dimerreihen des Si(001)-Substrates [102, 104, 95, 73]. Das Bi wächst bezüglich der  $[110]$ -Richtung von Si mit einer kompressiven Verspannung von 2.6 %, in der dazu senkrechten  $[1\bar{1}0]$ -Richtung entsteht eine kommensurable Struktur mit 11 Bi-Atomabständen auf 13 Si-Atomabstände und einer kompressiven Restverspannung von 0.26 %. Die Si-Rekonstruktion ist spiegelsymmetrisch bezüglich der mit Sp bezeichneten Ebene. Als Konsequenz wächst der Bi-Film sowohl mit der eingezeichneten Orientierung als auch mit einer an der Ebene E gespiegelten Struktur. Dies erklärt das Auftreten von Zwillingsdomänen von Bi(111)-Kristalliten.

Oberfläche in Abb. 4.9, zeigt sich, dass der Abstand der Bi-Atomreihen entlang der Dimerreihen ungefähr dem Abstand der Dimere entspricht. Bei dünnen Bi-Filmen wird der Abstand der Atomreihen daher in dieser Richtung um 2.3 % komprimiert. In der dazu senkrechten Richtung ist die Übereinstimmung zunächst weniger offensichtlich, aber man findet hier eine beinahe kommensurable Struktur zwischen Si-Substrat und Bi-Film mit einer minimalen kompressiven Verspannung des Bi-Films um 0.26 % bei einem Verhältnis von  $11a_{\text{Bi}} = 50.05 \text{ \AA}$  zu  $13a_{\text{Si}} = 49.92 \text{ \AA}$  [102, 95].

Um Informationen über die Dicke und die Oberflächenrauigkeit der Bi-Filme zu gewinnen, wurde eine saubere Si(001)-Probe mit einem nominell 6 nm dicken Bi-Film bedampft. Anschließend wurde die Probe für 3 min. bei etwa 400 K ausgeheilt und *ex vacuo* in einem Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*, AFM) untersucht. Bei der Charakterisierung des Films wurde ausgenutzt, dass die Probe während des Bedampfens an beiden Enden mit Mo-Klemmen auf den Probenhalter gedrückt wurde. Ein Linienprofil senkrecht zu dem von der Klammer abgeschatteten Bereich sollte daher die Höhendifferenz zwischen der Bi-bedeckten Fläche und dem unbedampften Si-Substrat zeigen. Das Resultat der AFM-Messung ist in Abb. 4.10 dargestellt.





**Abb. 4.10.:** Im Rasterkraftmikroskop findet man hohe Bi-Inseln auf einem geschlossenen Bi-Film. Die Dicke des geschlossenen Films beträgt 5.5 nm bei einer nominell aufgedampften Schichtdicke von 6 nm. Mehr als 95 % des aufgedampften Materials befinden sich in dem geschlossenen Film.



Man sieht in beiden Bildern, dass der Bi-Film zwar geschlossen ist, aber man findet auch eine Vielzahl kleiner Inseln, die deutlich über die Oberfläche hinausragen. Sie erscheinen im AFM-Bild als helle Punkte. Die Statistik der Inselhöhenverteilung, die links in Abb. 4.10(a) abgebildet ist, zeigt aber, dass sich nur etwa 5 % des deponierten Bi in diesen Inseln befinden, d.h. 95 % des Materials bilden eine geschlossene Schicht. Die Dicke dieser Schicht kann aus dem Linienprofil senkrecht zur Schattenkante, das in Abb. 4.10(b) links dargestellt ist, abgelesen werden. Sie beträgt 5.5 nm. Aus der Inselhöhenverteilung kann eine mittlere Rauigkeit von 1 nm bestimmt werden, d.h. der Bi-Film hat eine Dicke von  $(5.5 \pm 1)$  nm.

Nach Abb. 2.12 könnte man erwarten, dass die kleinen, hohen Bi-Inseln, die im AFM-Bild als helle Punkte erscheinen, zu Durchstrahlungseffekten im RHEED-Beugungsbild führen, sofern die eingestrahlten Elektronen durch die Inseln transmittiert werden. Offensichtlich ist dies aber nicht der Fall, da die RHEED-Bilder der Bi/Si(001)-Filme keine derartigen Transmissions-Beugungsreflexe zeigen (vgl. Abb. 4.11 und Abb. 5.1). Der Einfluss dieser Inseln auf das Beugungsbild dürfte daher vernachlässigbar sein, da die Inseln nur einen geringen Anteil der Oberfläche einnehmen.

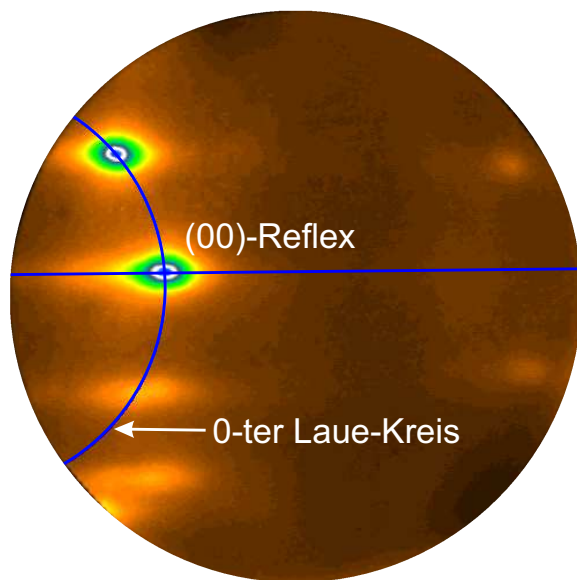
Für die Auswertung der zeitaufgelösten Beugungsexperimente in Kap. 5 ist außerdem die Beschaffenheit der Bi/Si-Grenzfläche, d.h. ihre Glattheit und die Frage, ob es zu einer Vermischung von Bi und Si kommt, von entscheidender Bedeutung. Nach [43] liegt die Dotieratomdichte im thermischen Gleichgewicht beim Bi mit nur  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  um mindestens zwei Größenordnungen unter denen der meisten anderen Dotierstoffe aus der dritten und fünften Hauptgruppe (P, As, Sb, Al und Ga) mit Ausnahme von In ( $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Bei einer Si-Atomdichte von  $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  kommt nur ein Bi-Atom auf 62500 Si-Atome, d.h. einen Würfel einer Kantenlänge von 40 Atomen. Eine signifikante Mischung von Bi und Si an der Grenzfläche kann daher ausgeschlossen werden.

Nach Abschluss der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde das Wachstum von Bi(111)-Filmen auf Si(001) von *G. Inawali et al.* eingehender studiert [95, 73, 94]. Dabei wurde ein Verfahren gefunden, mit dem beinahe defektfreie Bi-Filme auf Si(001) aufgewachsen werden können, indem die Beweglichkeit der Bi-Atome bei der Deposition einer ersten 6 nm dicken Schicht (dem *Template*) durch Abkühlen der Probe auf 130 K limitiert wird. Anschließend wird die Probe langsam auf 450 K erwärmt, wobei sich ein regelmäßiges Netzwerk von Versetzungen entlang der Dimerreihen bildet, durch das die Verspannung des Bi-Films reduziert wird. Die Oberfläche bildet dabei infolge der Verspannungsfelder rund um die Versetzungen eine leichte Welligkeit aus, die nach Deposition von weiteren 24 nm Bi bei 450 K vollständig verschwindet. Als Resultat bekommt man einen sehr glatten, praktisch defektfreien, 30 nm dicken Bi(111)-Film auf Si(001), bei dem die Versetzungen, die die Gitterfehlانpassung des Bi(111)- und des Si(001)-Kristallgitters kompensieren, auf den grenzflächennahen Bereich beschränkt sind. Eine Untersuchung dieser Filme mit einem Rasterkraftmikroskop bestätigte das in Abb. 4.9 dargestellte Modell der Kristallitausrichtung. Der Bi-Film besteht aus großen, dreieckigen Inseln mit einer Kantenlänge von mehr als 100 nm und einer Oberflächenrauigkeit von nur 0.6 nm. Man findet sowohl Zwillingsdomänen, als auch Kristallite, die gegeneinander um  $90^\circ$  rotiert sind. Die Stufenhöhe beträgt etwa 4 Å, d.h. sie entspricht einer Bi-Doppellage [95].

Verzichtet man auf die Präparation des Templates und wächst den Film bei Raumtemperatur mit anschließendem Ausheilen bei 450 K (ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren), zeigt das LEED-Bild breite Reflexe und einen hohen Untergrund, was auf eine schlecht geordnete Bi-Schicht mit rauher Oberfläche hindeutet [95]. Die Filmen zeigen zwar genauso große dreieckige Inseln wie im vorher beschriebenen Fall, die Oberflächenrauigkeit ist jedoch mit 7.8 nm deutlich höher. Außerdem findet man Bi-Cluster mit einer Höhe von bis zu 9 nm. Diese Beobachtungen bestätigen qualitativ die Interpretation der AFM-Bilder in Abb. 4.10.

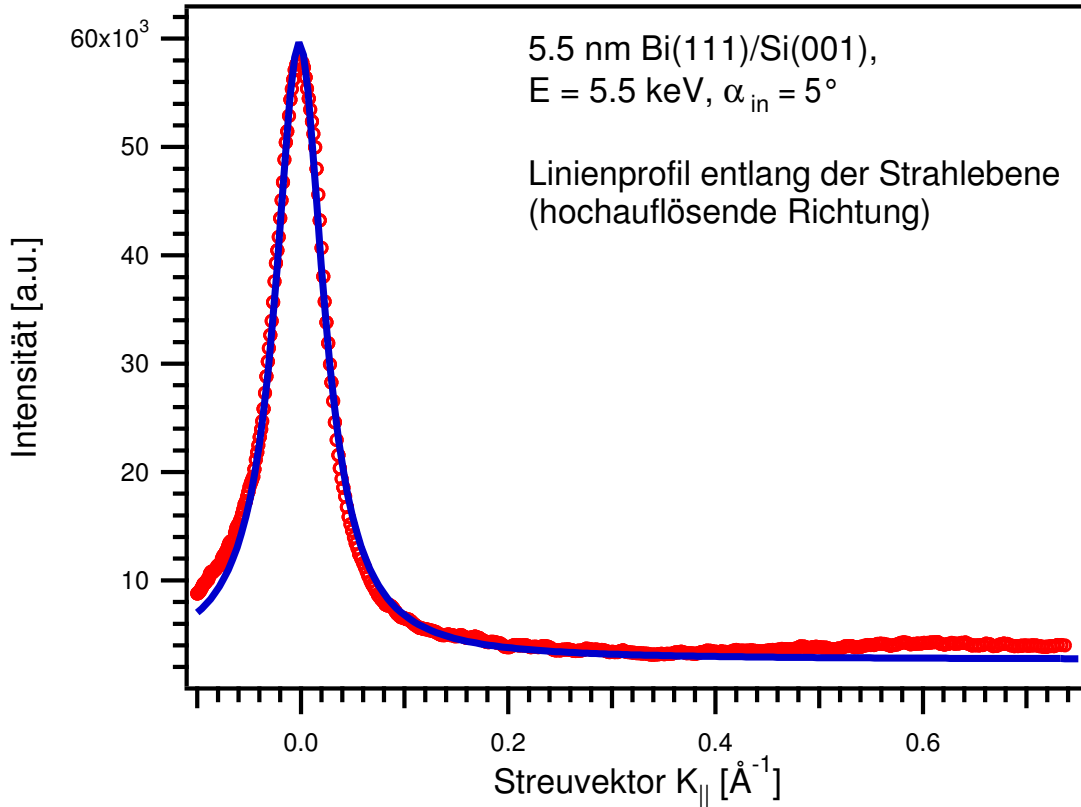
In einer weiteren Arbeit von *Jnawali et al.* wurde die Bi/Si(001)-Grenzfläche mittels Röntgenbeugungs- und -reflektivitätsmessungen eingehender studiert [94]. Dabei zeigte sich, dass eine abrupte Bi/Si-Grenzfläche mit einer mittleren Rauigkeit von nur 0.85 nm entsteht. Zur Auswertung der zeitaufgelösten Experimente in Kap. 5 wird dieses Ergebnis auf die bei Raumtemperatur deponierten Bi-Filme übertragen.

### 4.2.3. Temperaturabhängigkeit des Reflexprofils im RHEED



**Abb. 4.11.:** RHEED-Beugungsbild eines 5.5 nm dicken Bi(111)-Films auf Si(001) bei einer Proben temperatur von 86 K. Die Elektronenenergie betrug 5.5 keV, der Einfallswinkel  $5^\circ$ . Der blau eingezeichnete Kreis und die blaue Linie markieren die Positionen entlang des nullten Laue-Kreises und in der Strahlebene, die zur Erzeugung der beiden Linienprofile in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 dienten.

Bevor die Bi(111)/Si(001)-Proben in zeitaufgelösten Elektronenbeugungsexperimenten verwendet werden konnten, musste die Abhängigkeit des RHEED-Beugungsbildes von der Proben temperatur in einem statischen Experiment studiert werden, um eine Grundlage für die Interpretation der zeitaufgelösten Messungen zu schaffen. Dazu wurde zunächst eine Probe nach dem oben beschriebenen Verfahren präpariert, d.h. es wurde bei Raumtemperatur ein nominell 6 nm dicker Bi-Film aufgedampft, der dann noch für 3 min. bei 400 K ausgeheilt wurde. Der so präparierte Bi-Film eine Dicke von  $5.5 \pm 1$  nm, wie aus Abb. 4.10 hervorgeht. Anschließend wurde der Cryostat mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und die Elektronenkanone in Betrieb genommen, wobei zur Auslösung der Photoelektronen eine Quecksilberdampfampe verwendet wurde. Im Verlauf des Experimentes wurden schrittweise verschiedene Temperaturen am Kaltkopf des Cryostaten eingestellt. Nach jeder Temperaturänderung wurde so lange gewartet, bis die Spannung am probennahen Thermoelement konstant blieb, dann wurden Beugungsbilder bei ver-

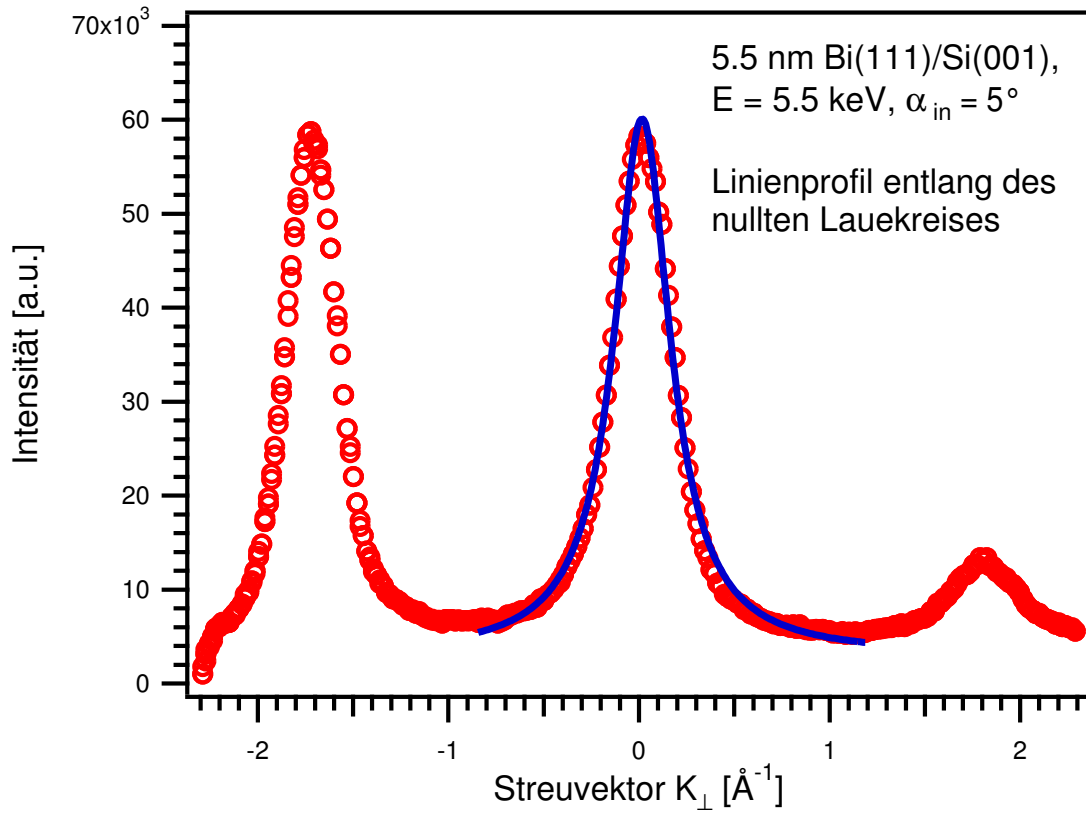


**Abb. 4.12.:** Das aus Abb. 4.11 gewonnene Intensitätsprofil entlang der Strahlebene, die in Abb. 4.11 durch eine blaue Linie markiert ist, kann durch eine Lorentz-Funktion beschrieben werden. Der Spiegelreflex weist danach in der hochauflösenden Richtung des RHEED-Aufbaus eine Halbwertsbreiten  $\Delta K_{||} = 0.056 \text{ Å}^{-1}$  auf.

schiedenen Elektronenenergien aufgenommen ( $E = 4.3 \dots 6.3 \text{ keV}$  in  $0.4 \text{ keV}$ -Schritten). Alle anderen Parameter, insbesondere die Probenposition und die Fokuseinstellung, wurden im Verlauf des Experimentes nicht verändert. Die Probentemperaturen, die sich aus den gemessenen Thermospannungen ergeben, lagen im Bereich  $T_{\text{Probe}} = 86 \dots 294 \text{ K}$ .

Abb. 4.11 zeigt exemplarisch ein Beugungsbild, das während dieser Messreihe aufgenommen wurde. Zur Auswertung wurden aus jedem Beugungsbild jeweils ein Intensitätsprofil entlang des nullten Laue-Kreises und ein Profil in der dazu orthogonalen, hochauflösenden Richtung des RHEED-Experimentes, die durch den eingestrahnten und den reflektierten Wellenvektor gebildet wird, extrahiert. Die zugehörigen Positionen auf dem Leuchtschirm sind in Abb. 4.11 durch blaue Linien markiert. Je nach Zielsetzung wurde dann der eine oder der andere Satz von Reflexprofilen zur Auswertung herangezogen: das Profil entlang der Strahlebene gibt den homogenen Untergrund im Beugungsbild besser wieder, jedoch erschwert die Asymmetrie der Intensitätsverteilung bei hohen Probentemperaturen die Auswertung der Profilform.

Da der Abstand zwischen Probe und Schirm, sowie der Durchmesser des *Microchannel Plate* bekannt waren ( $\varnothing 40 \text{ mm}$ ), konnten unter der zusätzlichen Annahme von Impuls-



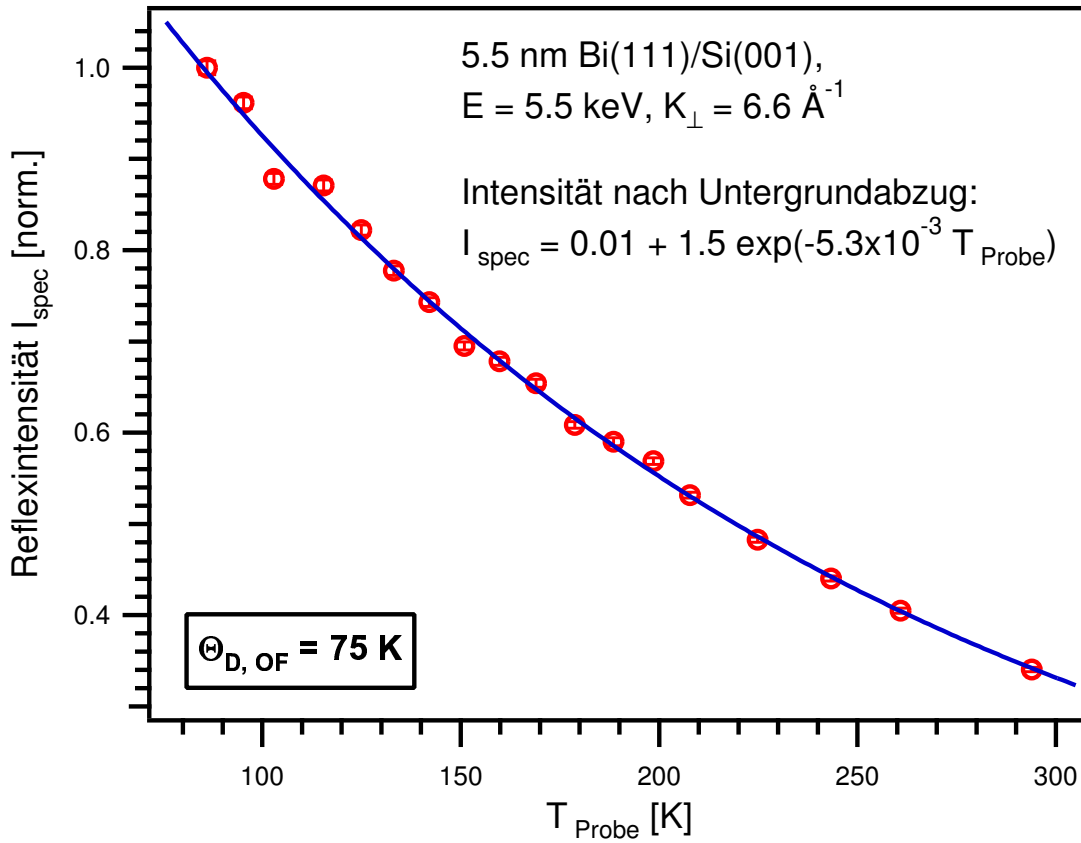
**Abb. 4.13.:** Auch in dem aus Abb. 4.11 gewonnenen Linienprofil entlang des nullten Laue-Kreises wird der Spiegelreflex durch eine Lorentz-Funktion approximiert. Man findet dabei eine Halbwertsbreite  $\Delta K_\perp = 0.358 \text{ \AA}^{-1}$ .

und Energieerhaltung (s. Ewald-Konstruktion, Abb. 2.11) zu jeder Position entlang des Laue-Kreises und in der Strahlebene die Streuvektor-Komponenten  $K_\perp$  und  $K_\parallel$  berechnet werden.<sup>11</sup> In Abb. 4.12 und Abb. 4.13 sind die Linienprofile dargestellt, die auf diese Art aus Abb. 4.11 gewonnen wurden. In jedem der beiden Profile kann die Form des Spiegelreflexes durch eine Lorentz-Funktion der Form

$$I(K) = I_{\text{back}} + I_{\text{spec}} \frac{1}{(K - K_{\text{peak}})^2 + \left(\frac{\Delta K}{2}\right)^2} \quad (4.14)$$

recht gut beschrieben werden. Dabei bezeichnen  $I_{\text{back}}$  die Untergrundintensität,  $I_{\text{spec}}$  die Amplitude des Reflexes nach Untergrundabzug und  $K_{\text{peak}}$  die Position des Intensitätsmaximums. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) wird mit  $\Delta K$  bezeichnet. Die Ausgleichskurven wurden für jede Temperatur und jede Elektronenenergie sowohl in der hochauflösenden Richtung als auch entlang des nullten Laue-Kreises bestimmt. Für die beiden Richtungen ergaben sich jeweils unterschiedliche Parametersätze  $I_{\text{back}}$ ,  $I_{\text{spec}}$  und  $\Delta K$ . Die Peakpositionen wurden nicht näher betrachtet.

<sup>11</sup>Details zu diesen Berechnungen sind in Anhang B angegeben.



**Abb. 4.14.:** Aufgrund des *Debye-Waller*-Effektes nimmt die Intensität des Spiegelreflexes bei Erhöhung der Proben­temperatur exponentiell ab. Aus der Abklingkonstante  $\beta = 5.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  kann die Oberflächen-Debye-Temperatur für 5.5 keV-Elektronen bestimmt werden:  $\Theta_{\text{D, OF}} = 75 \text{ K}$ .

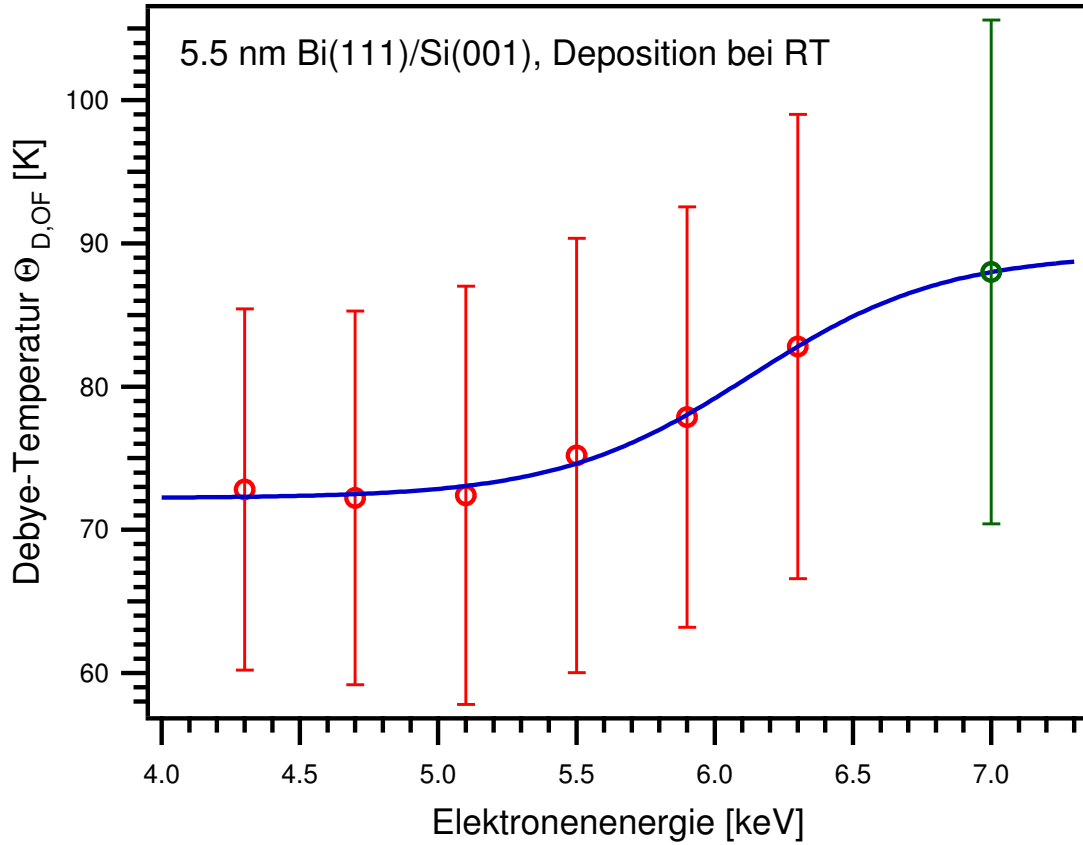
Da die Gesamtintensität der Beugungsbilder im Verlauf der gesamten Messreihe linear um ca. 8 % abgenommen hatte, wurden die aus der Lorentz-Funktion bestimmten Reflex- und Untergrund-Intensitäten auf die Gesamtintensität des jeweiligen Beugungsbildes normiert.

In Abb. 4.14 ist zunächst die normierte Reflexintensität  $I_{\text{spec}}$ , die aus den Intensitätsprofilen entlang der Strahlebene bestimmt wurde, als Funktion der Proben­temperatur dargestellt. Die Messdaten wurden durch eine Funktion der Form

$$I_{\text{spec}}(T_{\text{Probe}}) = A + B \exp(-\beta T_{\text{Probe}}) \quad (4.15)$$

approximiert. Abweichend von der Theorie der thermisch-diffusen Streuung wird hier mit dem Parameter  $A$  ein zusätzlicher additiver Beitrag zugelassen, da – im Gegensatz zu den meisten LEED- und RHEED-Experimenten – kein Gegenfeld zur Unterdrückung der inelastisch gestreuten Elektronen angelegt werden konnte.<sup>12</sup> Diese tragen ebenfalls

<sup>12</sup>*Inelastisch gestreut* bedeutet in diesem Fall, dass die Elektronen einen signifikanten Energieübertrag (einige eV) erfahren haben, z.B. durch Anregung von Plasmonen oder Elektron-Loch-Paaren in der Probe. Die quasi-elastische Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist damit nicht gemeint.



**Abb. 4.15.:** Die gemessene Oberflächen-Debye-Temperatur  $\Theta_{D,OF}$  beträgt für Elektronenenergien bis 5 keV etwa 72 K und nimmt bei höheren Energien langsam zu. Die gemessenen Werte liegen für alle betrachteten Elektronenenergien unterhalb des Volumenwertes  $\Theta_{Bi,bulk} = 120$  K. Der grün eingezeichnete Datenpunkt bei 7.0 keV wurde in einer separaten Messung bestimmt.

zum diffusen Untergrund bei, ohne dass die betreffenden Mechanismen im Modell der thermisch-diffusen Streuung berücksichtigt wären.

Wie man in Abb. 4.14 sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der in Kap. 2.6.2 diskutierten exponentiellen Abnahme der Reflexintensität aufgrund des *Debye-Waller*-Effektes sehr gut. Aus dem Parameter  $\beta$  kann nun nach Gl. 2.68 und Gl. 2.71 die Oberflächen-Debye-Temperatur berechnet werden:

$$\Theta_{D,OF} = \sqrt{\frac{3(\hbar K)^2}{\beta m k_B}} \quad (4.16)$$

Dabei bezeichnet  $m$  die Atommasse ( $m_{Bi} = 209$  amu) und  $K = 2k_0 \sin \alpha_{in}$  den Betrag des Streuvektors  $\vec{K} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$ , der bei Betrachtung des Spiegelreflexes stets senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Nach Gl. 2.67 tragen in diesem Fall also auch nur atomare Schwingungen mit Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche zur Verringerung der Reflexintensität bei. Die Vernachlässigung der Nullpunktsschwingung stellt bei den hier

untersuchten Temperaturen ( $T > 0.75 \Theta_{D,OF}$ ) keine wesentliche Ungenauigkeit dar. Der Messfehler der Oberflächen-Debye-Temperaturen in Abb. 4.15 setzt sich zusammen aus der Ungenauigkeit, mit der der Parameter  $\beta$  bestimmt werden konnte ( $\Delta\beta/\beta \leq 0.2$ ) und der Unkenntnis des genauen Einfallswinkels ( $\Delta\alpha_{in}/\alpha_{in} \approx 0.1$ ).

In Abb. 4.15 sind die auf diese Weise bestimmten Oberflächen-Debye-Temperaturen für die verwendeten Elektronenenergien im Bereich 4.3 ... 6.3 keV zusammengefasst. Der grün eingezeichnete Datenpunkt wurde in einer separaten Messung mit 7 keV-Elektronen an einem neu präpartierten Bi-Film bestimmt, da die Oberflächen-Debye-Temperatur für die Auswertung der zeitaufgelösten Experimente in Kap. 5 benötigt wurde.

Ausgehend von einem Minimum von 72 K steigt die Oberflächen-Debye-Temperatur bei Energien ab 5.5 keV langsam an, sie bleibt jedoch für alle untersuchten Energien deutlich geringer als die Volumen-Debye-Temperatur von 120 K. Die blaue Linie in Abb. 4.15 dient nur zur Illustration dieses Trends. Die Form der Ausgleichskurve wurde in Anlehnung an viele Untersuchungen des Debye-Waller-Effektes in LEED-Experimenten gewählt, in denen man in der Regel eine s-förmige Annäherung der Oberflächen-Debye-Temperatur an den Volumenwert fand [61, 98].

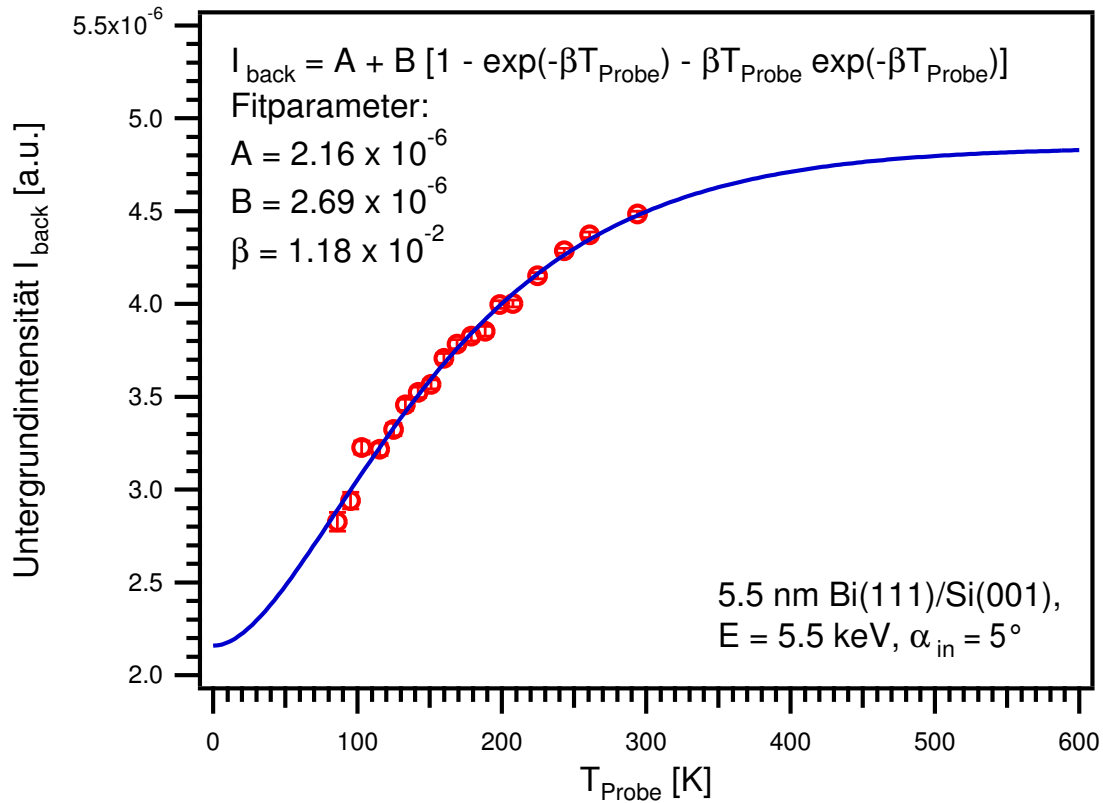
Der Anstieg der gemessenen Oberflächen-Debye-Temperatur mit zunehmender Elektronenenergie ist darauf zurückzuführen, dass Elektronen mit höherer kinetischer Energie tiefer in den Kristall eindringen als langsame Elektronen. Letztere werden daher überwiegend von oberflächennahen Atomen gestreut, die aufgrund ihrer – verglichen mit Atomen aus dem Kristallvolumen – geringeren Koordination große Schwingungsamplituden aufweisen. Schnelle Elektronen dagegen dringen mehrere Atomlagen tief in den Kristall ein, so dass der relative Anteil der Wechselwirkungen mit oberflächennahen Atomen mit zunehmender Energie immer weiter abnimmt. Die Auswertung der zugehörigen Messdaten liefert daher eine *effektive Debye-Temperatur*, die umso näher am Volumenwert  $\Theta_{D,bulk}$  liegt, je höher die Energie und damit die Eindringtiefe der verwendeten Elektronen ist.

Der in Abb. 4.15 festzustellende Minimalwert von 72 K bei niedrigen Elektronenenergien ist in guter Übereinstimmung mit den Debye-Temperaturen, die *Mönig et al.* in [137] für die erste und zweite Atomlage der (111)-Oberfläche von Bi-Einkristallen angeben:  $\Theta_{D,1} = 71$  K und  $\Theta_{D,2} = 77$  K. Diese Werte stammen aus I-V-LEED-Untersuchungen der Bi(111)-Oberfläche, sie sind also letztlich mit Hilfe von Modellrechnungen entstanden und geben die Eigenschaften der Oberflächenatome unabhängig von der Elektronenenergie im LEED-Experiment wieder. Die Übereinstimmung der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Oberflächen-Debye-Temperatur der Bi(111)/Si(001)-Filme für langsame, oberflächensensitive Elektronen mit der von Bi-Volumenmaterial wird bei der Auswertung der zeitaufgelösten Experimente in Kap. 5 ein wichtiges Argument sein.

Betrachtet man die Entwicklung der Untergrund-Intensität  $I_{back}$  als Funktion der Proben temperatur, findet man das in Abb. 4.16 dargestellte Ergebnis. Die Datenpunkte geben den jeweiligen Untergrund der Lorentz-Profile entlang der hochauflösenden Richtung an, die blaue Linie ist eine Ausgleichskurve der Form

$$I_{back}(T_{Probe}) = A + B [1 - \exp(-\beta T_{Probe}) - \beta T_{Probe} \exp(-\beta T_{Probe})] \quad (4.17)$$

Dieser Ansatz ist durch Gl. 2.76 motiviert. Danach führen Multi-Phononen-Streuprozesse der Elektronen zu einem strukturlosen Untergrund, dessen über die Brillouin-Zone in-



**Abb. 4.16.:** Die Untergrund-Intensität  $I_{\text{back}}$ , gewonnen aus Intensitätsprofilen entlang der Strahlebene bei einer Elektronenenergie von 5.5 keV. Als Ausgleichskurve wurde die Funktion gewählt, die nach Gl. 2.76 die integrale Intensität des Multiphononen-Beitrags im Rahmen der kinetischen Streutheorie wiedergibt.

tegrierte Intensität proportional zu  $e^{-2M}(e^{2M} - 1 - 2M)$  zunimmt. Für den Exponenten  $2M$  wird auch in diesem Fall wieder die Hochtemperatur-Näherung verwendet, d.h.  $2M = \beta T_{\text{Probe}}$ . Mit derselben Begründung wie bei der Betrachtung der Reflexintensität wird auch hier wieder ein additiver Parameter  $A$  zugelassen, der im Modell der thermisch-diffusen Streuung nicht auftaucht. Inelastische Streuprozesse, wie z.B. die Erzeugung von Sekundärelektronen, Elektron-Plasmon- oder Elektron-Loch-Paar-Anregungen, führen zu einer Energie- und Impulsänderung der gestreuten Elektronen (s. Kap. 2.6.2, [138]). *Eaglesham* und *Berger* haben in einer Studie zum Ursprung der diffusen Intensität in Transmissions-Elektronenbeugungs-Experimenten festgestellt, dass die diffuse Untergrundintensität zwischen den Beugungsreflexen nicht nur auf thermisch diffuse Streuung zurückzuführen ist, sondern dass auch die Elektron-Elektron-Streuung einen signifikanten Beitrag zum Untergrund liefert [44]. Während die Anregung von Plasmonen nur zu geringen Impulsänderungen der Primärelektronen und damit zu einer leichten Verbreiterung der Bragg-Reflexe führt, können Elektron-Elektron-Streuprozesse mit Energieänderungen von 10 eV bis zu einigen 100 eV auch deutlich größere Ablenkungen der bewirken. Messungen an Si, Al und Diamant zeigten, dass der Beitrag der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung in allen drei Materialien mit dem thermisch-diffuse Unter-



grund vergleichbar ist.

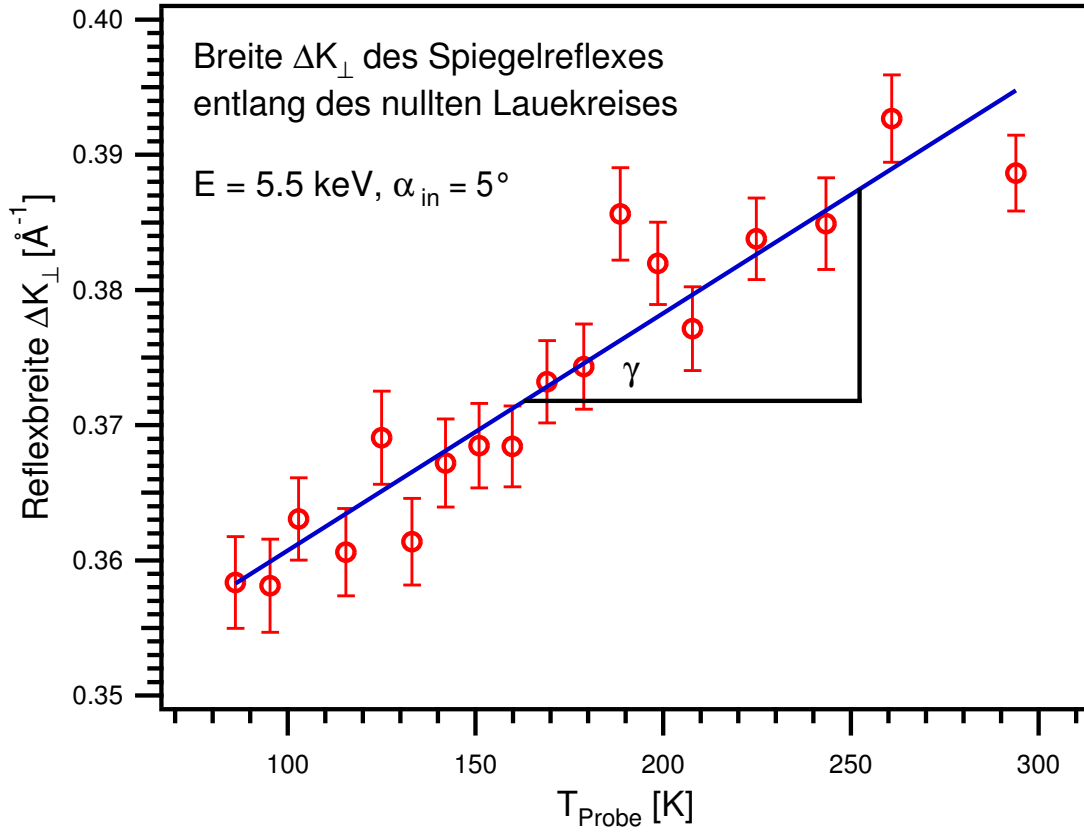
Die inelastisch gestreuten Elektronen können mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau nicht unterdrückt werden und überlagern daher das Beugungsbild der elastisch gestreuten Elektronen. Der einfachste Ansatz, diesen Effekten Rechnung zu tragen, besteht darin, einen konstanten, temperaturunabhängigen Beitrag zum diffusen Untergrund zuzulassen, wie in Gl. 4.17 geschehen.

Obwohl die Ausgleichskurve in Abb. 4.16 die Messwerte gut beschreibt, unterscheidet sich der resultierende Parameter  $\beta = 1.18 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  deutlich von dem Wert, der bei der Auswertung der Reflexintensität in Abb. 4.14 gefunden wurde ( $\beta = 5.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Prinzipiell sollten beide Messungen denselben Wert für  $\beta$  liefern. Der Unterschied wird auch deutlich ersichtlich, wenn man Abb. 4.16 mit Abb. 2.14 vergleicht, die die erwarteten integralen Intensitäten des Null-, Ein- und Multi-Phononen-Beitrages für  $\Theta_D = 72 \text{ K}$ ,  $E = 5.5 \text{ keV}$  und  $\alpha_{\text{in}} = 5^\circ$  darstellt. Der Temperaturbereich, der in den vorliegenden Referenzmessungen betrachtet wurde, ist in Abb. 2.14 blau unterlegt. Während die Intensität des Multiphononen-Beitrages in Abb. 4.16 bereits fast den Sättigungswert erreicht hat, steigt sie in Abb. 2.14 noch linear an. Die Ursache für die Abweichung bei der Bestimmung des Parameters  $\beta$  wurde an dieser Stelle nicht weiter untersucht, die Untergrund-Intensität auch bei der Auswertung der zeitaufgelösten Experimente nicht betrachtet.

In Abb. 4.17 ist die Breite des Spiegelreflexes entlang des nullten Laue-Kreises gegen die Proben temperatur aufgetragen. Die Auswertung wurde in dieser Richtung durchgeführt, weil die Auswertung des Reflexprofils in der hochauflösenden Richtung bei hohen Temperaturen zunehmend schwierig wurde. Prinzipiell beobachtet man jedoch in beiden Richtungen qualitativ dasselbe Verhalten, nämlich eine lineare Zunahme der Breite des Spiegelreflexes mit steigender Temperatur.

Dieser Effekt ist durch die Verschiebung der relativen Intensitäten der in Kap. 2.6.2 eingeführten Null-, Ein- und Multiphononen-Beiträge begründet. Wenn man sich auf die Betrachtung der elastisch gestreuten und der an Phononen quasi-elastisch gestreuten Elektronen beschränkt, setzt sich das Reflexprofil als Funktion des Streuvektors  $I(\vec{K}_{\parallel})$  generell zusammen aus der Addition eines konstanten Untergrundes, einer scharfen Spitze am Ort des Bragg-Reflexes (dem Null-Phononen-Anteil), und dem Ein-Phononen-Beitrag, dessen Intensität – von der Reflexposition betrachtet – mit  $1/|\vec{K}_{\parallel}|$  abnimmt. Das Verhältnis der integralen Intensitäten des Ein-Phononen- und des Null-Phononen-Anteils beträgt dabei  $2M$ , die restliche Intensität geht in den Untergrund. Um das gemessene Reflexprofil zu beschreiben, muss das gerade beschriebene Profil mit der Instrumentenfunktion gefaltet werden.<sup>13</sup> Durch diese Faltung wird aus der  $\delta$ -artigen, scharfen Spitze am Ort des Bragg-Reflexes eine Gauß'sche Intensitätsverteilung. Bei tiefen Temperaturen dominiert der Null-Phononen-Anteil die Reflexform, und die Breite des Beugungsreflexes wird sich bei einer Temperaturerhöhung nur wenig ändern. Die Zunahme der Reflexbreite beschleunigt sich jedoch, wenn die Intensität der zentralen Spitze zugunsten des Ein- und

<sup>13</sup>Die Instrumentenfunktion gibt den Einfluss der Elektronenkanone und des Detektors auf das gemessene Beugungsbild wieder. Üblicherweise nimmt man als Instrumentenfunktion eine Gauß-Funktion an.



**Abb. 4.17.:** Die Breite  $\Delta K_{\perp}$  des Spiegelreflexes entlang des nullten Laue-Kreises nimmt linear mit der Probestemperatur zu.

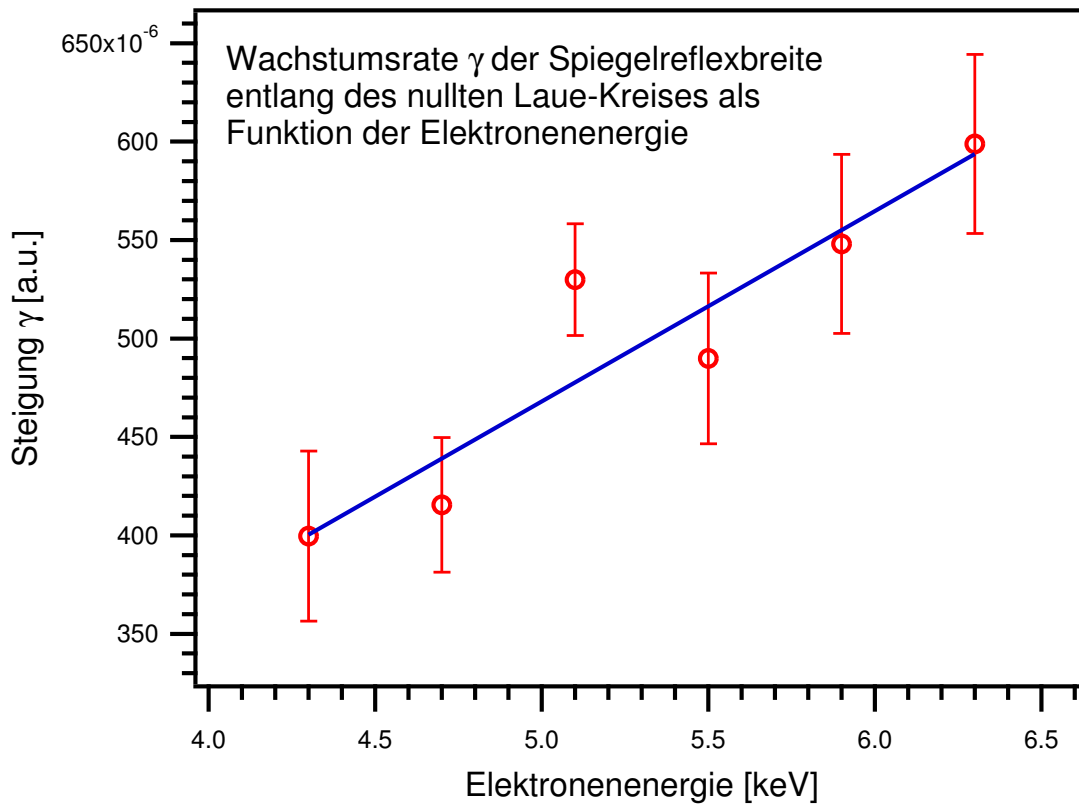
Multi-Phononen-Beitrages so weit abgenommen hat, dass die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes durch die Flanken des Ein-Phononen-Beitrages bestimmt wird. In diesem Fall rutscht man bei der Bestimmung der Halbwertsbreite immer weiter am  $1/|\vec{K}_{\parallel}|$ -Profil herunter.

Der Einfluss der thermisch diffusen Streuung auf das Reflexprofil ist von *Zielasek et al.* mittels eines hochauflösenden LEED-Aufbaus mit zusätzlichem Energiefilter eingehend untersucht worden [187]. Die Messdaten illustrieren die oben beschriebenen qualitative Argumentation.

Betrachtet man die in Abb. 4.17 mit  $\gamma$  bezeichnete Steigung der Ausgleichsgeraden als Funktion der Elektronenenergie, findet man auch hier einen linearen Anstieg, wie Abb. 4.18 zeigt. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch die relative integralen Intensitäten des Ein-Phononen- und des Null-Phononen-Anteils erklären. Das Verhältnis der beiden Anteile ist proportional zu

$$2M = \frac{3(\hbar\vec{K})^2}{2mk_B\Theta_D^2}T \propto \vec{K}^2 T \propto ET \quad (4.18)$$

Elektronenenergie und Probestemperatur haben also im Rahmen der kinematischen Streutheorie einen gleich starken Einfluss auf die relativen Anteile des elastischen und



**Abb. 4.18.:** Die Empfindlichkeit der Spiegelreflexbreite auf Temperaturerhöhungen nimmt linear mit der Elektronenenergie zu. Der Parameter  $\gamma$  gibt, wie in Abb. 4.17 gezeigt, die Steigung der Ausgleichsgeraden bei verschiedenen Elektronenenergien wieder.

des Ein-Phononen-Beitrages. Die Zunahme der Reflexbreite bei Variation des einen Parameters wird durch den jeweils anderen verstärkt oder abgeschwächt. Die Linearität, die in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 zu sehen ist, muss nicht zwingend gegeben sein. Die Abhängigkeit der Reflexbreite von der Temperatur wird im Allgemeinen bestimmt durch die Instrumentenfunktion, die Debye-Temperatur und die Atommasse, die als Materialkonstanten in den Faktor  $2M$  eingehen, sowie durch den betrachteten Temperaturbereich.<sup>14</sup>

<sup>14</sup>Wenn die Oberfläche zusätzlich Defekte aufweist, haben auch diese einen Einfluss auf das Reflexprofil. Bei der hier geführten Diskussion wird von einer perfekten Kristalloberfläche ausgegangen.



## 5. Zeitaufgelöste Beugungsexperimente

*Wenn man erst einmal das Unmögliche eliminiert hat,  
muß das, was übrig bleibt, auch wenn es unwahrscheinlich  
erscheint, die Wahrheit sein.*

Sherlock Holmes

### 5.1. Transienter Intensitätsverlauf: Bi auf Si(001)

#### 5.1.1. Vorbereitung des Experimentes

Vor der Durchführung der zeitaufgelösten Beugungsexperimente wurde zunächst nach dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Verfahren (Aufdampfen bei Raumtemperatur, anschließend 3 min. bei 400 K ausheilen) ein nominell 6 nm dicker Bi-Film auf Si(001) präpariert, dann wurde der Cryostat mit flüssigem Stickstoff eingekühlt.<sup>1</sup> Nach der Thermalisierung wurde mit dem Typ K-Thermoelement an der unteren Probenklemme eine Temperatur von etwa 80 K gemessen.

Der Optikaufbau wurde so justiert, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, insbesondere wurden mit Hilfe der Blenden B6-B8 (s. Abb. 3.16) die Spiegel M7, M10 und M11 so eingestellt, dass die Lage des Pump-Strahl auf der Blende B8 sich nicht veränderte, wenn der Verschiebetisch bewegt wurde. Zuletzt wurde der räumliche Überlapp von Pump- und Probe-Puls hergestellt (s. Kap. 3.5) und die Probe anschließend in vertikaler Richtung so weit verfahren, bis wieder ein RHEED-Bild des Bi-Films zu sehen war, das möglichst intensive, scharfe Reflexe und einen geringen Untergrund zeigte.

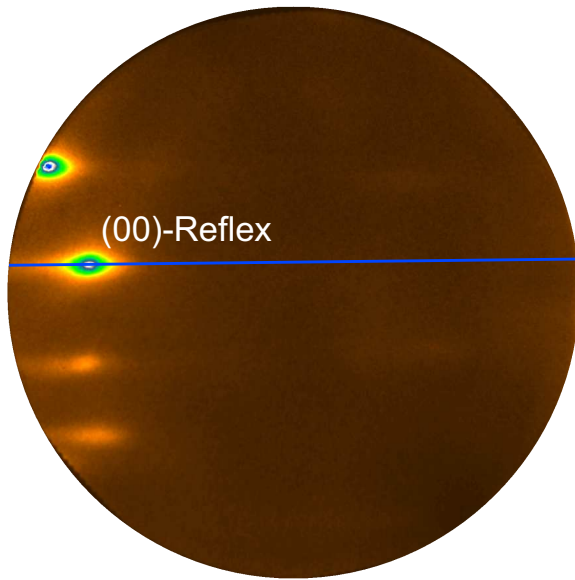
Die Energie der Pumppulse betrug bei den gezeigten Messungen 450  $\mu\text{J}/\text{Puls}$ , womit sich bei einem geschätzten Strahldurchmesser von 4 mm ein Energiefluss von etwa 3.5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  ergibt.

#### 5.1.2. Messung der transienten Oberflächentemperatur

In Abb. 5.1 ist ein Beugungsbild dargestellt, dass bei einem der zeitaufgelösten Beugungsexperimente aufgenommen wurde. Die blaue Linie markiert die hochauflösende Richtung der RHEED-Geometrie. In diese Richtung wurden bei der Auswertung der Beugungsbilder Linienprofile extrahiert. Das Linienprofil wurde in jedem Beugungsbild durch den Punkt des Spiegelreflexes gelegt, der die maximale Intensität aufwies. Der Spiegelreflex

---

<sup>1</sup>Wenn im Folgenden die Schichtdicke mit 5.5 nm angegeben wird, wird damit auf die in Kap. 4.2.2 beschriebene AFM-Untersuchung Bezug genommen, nach der der ein auf dieselbe Art hergestellter Film eine Schichtdicke von  $5.5 \pm 1$  nm hat.

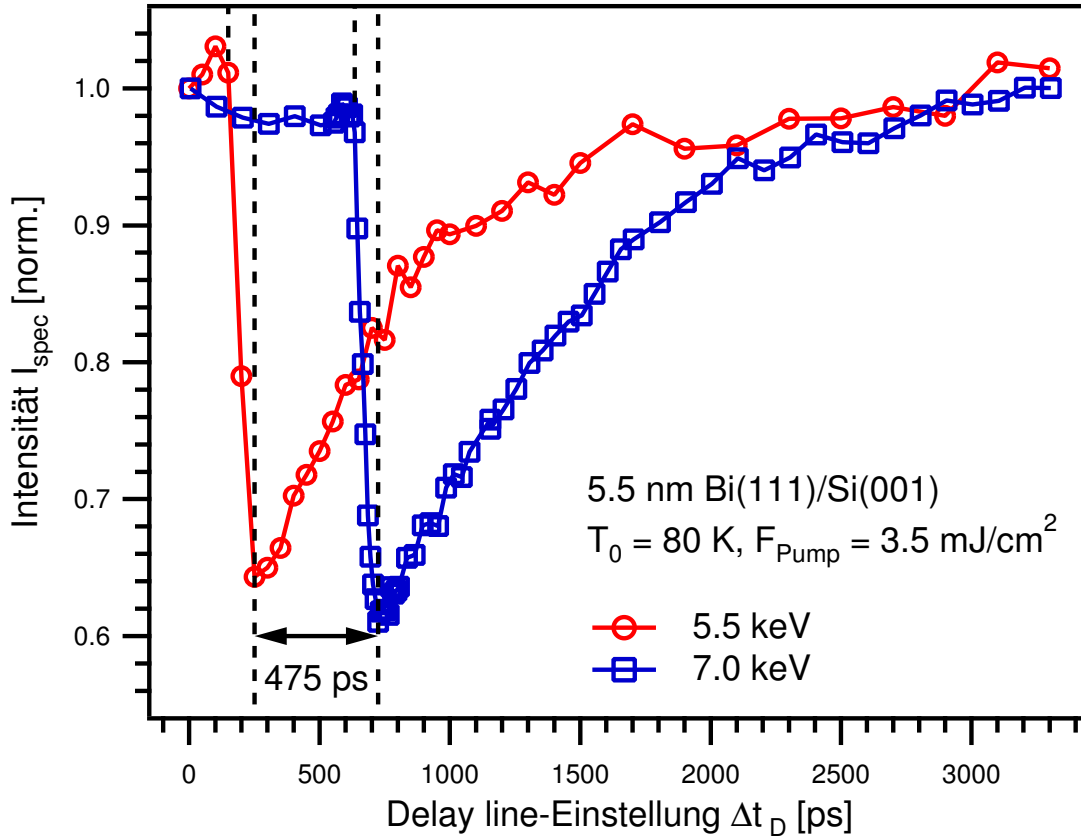


**Abb. 5.1.:** Das RHEED-Bild eines 5.5 nm dicken Bi-Films auf Si(001) zeigt bei einer Elektronenenergie von 7 keV und einem Einfallswinkel von  $\alpha_{\text{in}} \approx 5^\circ$  scharfe Beugungsreflexe. Für den Spiegelreflex (hier als „(00)-Reflex“ bezeichnet) ergibt sich damit ein Impulsübertrag  $|\vec{K}| = 7.48 \text{ \AA}^{-1}$ . Die blaue Linie markiert die hochauflösende Richtung des RHEED-Experimentes. Zur Auswertung der zeitaufgelösten Messungen wurden Intensitätsprofile in diese Richtung verwendet.

wurden jeweils mit einer Lorentz-Funktion approximiert, wobei Höhe und Position des Peaks, sowie die Höhe des Untergrundes als freie Parameter dienten.

In diesem Kapitel wird neben der Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen dem Auftreffen von Pump- und Probe-Puls die willkürliche (!) Einstellung der *delay line*  $\Delta t_D$  verwendet, die die Position bzgl. der *home*-Position angibt. Die Verzögerungszeit  $\Delta t$  wird dagegen anhand der Messdaten und des erwarteten Verlaufes des Messsignals festgelegt, d.h. sie ist insofern ebenfalls in geringem Maße willkürlich. Die *delay line* befand sich bei der Position  $\Delta t_D = 0$ , als das Bild in Abb. 5.1 aufgenommen wurde, d.h. der Verschiebetisch war vollständig zurückgefahren, und der Laser-Pumpimpuls musste die maximal mögliche Strecke zurücklegen. In den zeitaufgelösten Experimenten wurde der Schlitten des Verschiebetisches ausgehend von der *home*-Position für jedes neue Beugungsbild um soviel weiterbewegt, dass der zeitliche Abstand  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probe-Puls sich bei den beiden Bildern um 10-100 ps unterschied. Die Schrittweite wurde dabei an die Stärke der Signaländerung angepasst.

Die Messergebnisse der ersten zeitaufgelösten Beugungsexperimente an Bi(111)-Filmen auf Si(001) sind in Abb. 5.2 dargestellt. Sie zeigen die transiente Intensität des Spiegelreflexes nach Untergrundabzug, die in zwei Messreihen mit unterschiedlichen Elektronenenergien (5.5 und 7 keV) bestimmt wurde. In jeder Messreihe wurden die Intensitäten auf den Wert bei  $\Delta t_D = 0$  normiert. Abgesehen von statistischen Schwankungen kann man die Variation der Reflexintensität in Abb. 5.2 folgendermaßen beschreiben: bei kleinen Werten  $\Delta t_D$  bleibt die Intensität zunächst konstant, nimmt dann innerhalb von etwa 90 ps linear auf 60 % des Ausgangswertes ab, um ausgehend von diesem Minimum innerhalb von etwa 3 ns wieder asymptotisch auf den Ausgangswert zurückzukehren. Die Position der minimalen Intensität ist bei der Kurve mit 7 keV Elektronenenergie um  $475 \pm 25 \text{ ps}$  zu größeren Werten  $\Delta t_D$  verschoben. Bei der Interpretation der Messdaten muss man beachten, dass kleine Werte der *delay line*-Einstellung  $\Delta t_D$  einer langen Laufzeiten des Pump-Pulses entsprechen. Damit folgt, dass bei kleinen  $\Delta t_D$  in Abb. 5.2 der Elektronen-Probe-Puls vor dem Laser-Pump-Puls auf die Oberfläche trifft und somit von einer noch nicht angeregten, kalten Oberfläche gestreut wird. Dies erklärt die anfäng-



**Abb. 5.2.:** Die Intensität des Spiegelreflexes zeigt als Funktion der *delay line*-Position bei 5.5 keV- und 7 keV-Elektronen einen ähnlichen Verlauf: nach einer zunächst konstanten Intensität folgt eine lineare Intensitätsabnahme innerhalb von 100 ps (bei 5.5 keV) bzw. 90 ps (bei 7 keV) bis zum Intensitätsminimum. Anschließend kehrt die Intensität in etwa 3 ns asymptotisch auf den Ausgangswert zurück. Die Verschiebung der Kurven ist auf die unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten der Elektronen zurückzuführen.

liche Konstanz der Reflexintensität. Wird die Laufzeit des Pump-Pulses verkürzt, was zunehmenden Werten  $\Delta t_D$  entspricht, treffen bei einer *delay line*-Einstellung, die von der Laufzeit der Elektronen-Probe-Pulse und damit von der verwendeten Elektronenenergie abhängt, Pump- und Probe-Puls gleichzeitig auf die Oberfläche. Dies ist – abgesehen von Details wie der Dauer des Energietransfers vom Elektronen- in das Phononen-System – der Zeitpunkt, zu dem die Oberfläche ihre maximale Temperatur erreicht. Der Temperatursprung führt über den Debye-Waller-Effekt (s. Kap. 2.6.2) zu einer starken Abnahme der Reflexintensität. Wird die Länge der vom Pump-Strahl zurückzulegenden Strecke weiter verkürzt, d.h. wird  $\Delta t_D$  weiter vergrößert, trifft der Laser-Pump-Puls mit zunehmendem zeitlichem Abstand vor dem Elektronen-Probe-Puls auf die Oberfläche. Da die Oberfläche nach dem Auftreffen des Pump-Pulses durch Wärmeleitung langsam wieder abkühlt, nimmt die Reflexintensität wieder zu. Bei genügend großem zeitlichem Abstand nähert sich die Oberflächentemperatur wieder ihrem Ausgangswert, der durch die Tempe-

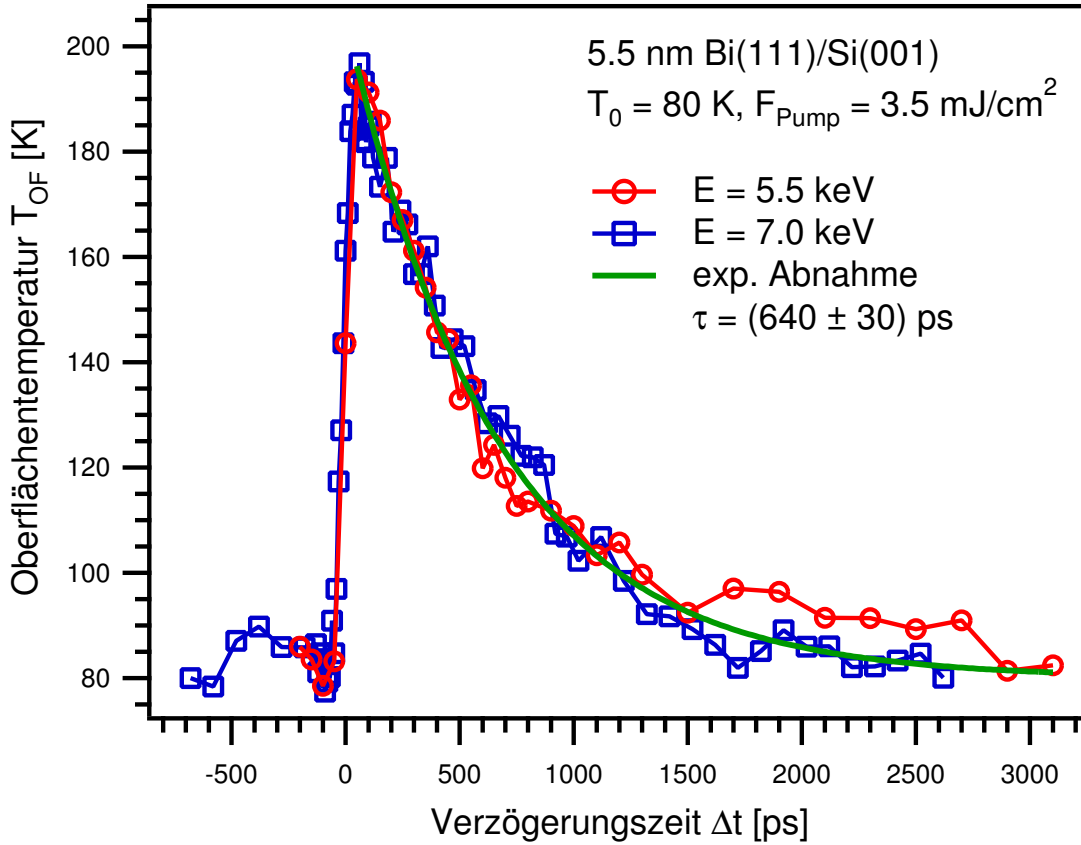
ratur des Cryostaten bestimmt wird. Dabei kehrt auch die Intensität des Spiegelreflexes asymptotisch auf ihren Ausgangswert zurück.

Die Zeitskala von 3 ns, auf der die Oberfläche wieder abkühlt, ist deutlich sowohl von der Zeitskala der Kernbewegungen (einige 10 fs bis wenige ps) als auch vom zeitlichen Abstand der Laserpulse (1 ms bei 1 kHz Repetitionsrate) getrennt. Vor allem ist es wichtig, dass die Probe vor jeder neuen Anregung *überhaupt* wieder auf ihren Ausgangszustand zurückkehrt, d.h. dass das Experiment im Hinblick auf die betrachteten Prozesse reversibel ist. Diese Rückkehr in den Ausgangszustand muss mit genügend zeitlichem Abstand zum nächsten Pump-Puls ablaufen, damit bei der Mittelung über mehrere Einzelbilder nicht der Einfluss eines Pump-Pulses noch das nachfolgende Einzelbild beeinflusst und damit Artefakte erzeugt werden. Um überprüfen zu können, ob sich die Probe durch die dauerhafte Beleuchtung mit den Pump-Pulsen statisch erwärmt, wurde zu jeder *delay line*-Einstellung je ein Beugungsbild mit und ohne Pump-Puls aufgenommen. Die Intensität des Spiegelreflexes in den Messungen ohne Pump-Puls blieb dabei praktisch konstant. Aus diesem Umstand und aufgrund der Konstanz der mit dem Thermoelement gemessenen Proben temperatur kann geschlossen werden, dass keine statische Erwärmung der Probe auftritt. Insgesamt ist die zeitliche Entwicklung der Reflexintensitäten qualitativ sinnvoll erklärbar, und die notwendigen Voraussetzungen für die Anwendung des Pump-Probe-Prinzips mit Mittelung über viele Einzelpulse sind erfüllt.

Da der zeitliche Abstand der minimalen Reflexintensitäten bei den beiden Kurven auf die unterschiedlichen Elektronenenergien von 5.5 keV und 7 keV zurückzuführen ist, wird zunächst einmal untermauert, dass es sich bei der beobachteten Intensitätsänderung nicht um ein Artefakt handelt. Vielmehr kann aus der Verschiebung von  $475 \pm 25$  ps die Länge der Driftstrecke bestimmt werden. Es ergibt sich ein Wert von  $180 \pm 9$  mm, dessen Ungenauigkeit beim Ablesen der Verschiebung zwischen den Kurven zustande kommt. Das Ergebnis stimmt mit dem in Kap. 3.6.1 verwendeten, anhand der Kammergeometrie und der Abmessungen der Kanone bestimmten Wert, im Rahmen der zu berücksichtigenden Messfehler überein. Bei der Berechnung der Driftstrecke wurde die um 10 ps längere Dauer der Beschleunigungsphase der 5.5 keV-Elektronen berücksichtigt. Die unterschiedlich starke Verzögerung der Elektronen in der Einzellinse ist dagegen nicht berücksichtigt.

Die lineare Abnahme der Reflexintensität beim gleichzeitigen Auftreffen von Pump- und Probe-Puls kann ebenfalls erklärt werden. Aufgrund des streifenden Einfalls der Elektronen auf die Probenoberfläche ( $\alpha_{\text{in}} \approx 5^\circ$ ) beträgt die Zeitdifferenz zwischen dem Auftreffen des Elektronenpulses auf die vordere und die hintere Kante der 4 mm breiten Probe 90 ps bei 5.5 keV-Elektronen und 80 ps bei 7 keV-Elektronen (vgl. Gl. 3.24). Die in Abb. 5.2 markierten Zeitintervalle zwischen dem jeweiligen Anfang und Ende des linearen Abfalls betragen 100 ps bei 5.5 keV und 90 ps bei 7 keV. Sie können somit sowohl hinsichtlich ihrer Dauer als auch bezüglich der Tendenz, dass die Abnahme bei langsameren Elektronen über ein längeres Zeitintervall erfolgt, anhand des streifenden Einfalls der Elektronen erklärt werden. Details zum Dynamik des Aufheizens der Probe, d.h. zur Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung, können allerdings nur dann gewonnen werden, wenn die räumlichen und zeitlichen Profile der Laser- und der Elektronen-Pulse bekannt sind. Eine solche Entfaltung der Messdaten mit den Charakteristika der Laser- und Elektronenpulse ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden. Stattdessen wird hier die Dauer der linearen Intensitätsabnahme als Maß für die erreichbare Zeitauflösung betrachtet, welche demnach in Abb. 5.2 etwa 90 ps beträgt. Sie ist im Wesentlichen auf





**Abb. 5.3.:** Mit Hilfe der in Kap. 4.2.3 vorgestellten Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur kann die transiente Intensität  $I_{\text{spec}}(\Delta t)$  in Abb. 5.2 in eine transiente Oberflächentemperatur  $T_{\text{OF}}(\Delta t)$  des Bi-Films umgerechnet werden. Bei  $\Delta t = 0$  springt diese von der Basistemperatur (80 K) auf 200 K und fällt dann mit einer Zeitkonstante  $\tau = 640 \pm 30 \text{ ps}$  exponentiell wieder auf den Ausgangswert von 80 K ab. Legt man die Nullpunkt der Verzögerungszeit  $\Delta t$  übereinander, zeigen beide Kurven (5.5 und 7 keV-Elektronen) dieselbe Temperaturentwicklung.

den streifenden Einfall des Elektronenstrahls auf die Oberfläche zurückzuführen, da sowohl die Dauer der Laser-Pump-Pulse (ca. 45 fs) als auch die in Kap. 3.6.1 abgeschätzte Dauer der Elektronenpulse deutlich geringer ist als der Beitrag, der auf den streifenden Einfall zurückzuführen ist.<sup>2</sup>

Mit den in Kap. 4.2.3 vorgestellten statischen Vergleichsmessungen kann nun die transiente Intensitätsänderung in eine von der Verzögerungszeit  $\Delta t$  abhängige Oberflächentemperatur  $T_{\text{OF}}(\Delta t)$  umgerechnet werden. Bei dieser Umrechnung wird angenommen, dass das Phononensystem im Bi-Film zu jeder Zeit thermalisiert ist und dass die Oberflächentemperatur durch die Intensität des Spiegelreflexes, welcher nur auf atomare Schwingungen senkrecht zur Oberfläche empfindlich ist, korrekt wiedergegeben wird. Die

<sup>2</sup>In Kap. 5.3 werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Zeitauflösung diskutiert.

Debye-Temperatur wurde in Kap. 4.2.3 anhand der Beziehung

$$\frac{I(T)}{I(T_0)} = \exp\left(-\frac{1}{3}\vec{K}^2\langle\vec{u}^2\rangle\right) \quad (5.1)$$

$$= \exp\left(-\frac{1}{3}\vec{K}^2\frac{9\hbar^2}{mk_B\Theta_D^2}(T - T_0)\right) \quad (5.2)$$

$$= \exp(-\beta(T - T_0)) \quad (5.3)$$

mit der Abkürzung

$$\beta = \frac{3(\hbar\vec{K})^2}{mk_B\Theta_D^2} \quad (5.4)$$

berechnet. Die transiente Temperatur der Bi-Oberfläche erhält man dann aus der auf die Basistemperatur  $T_0$  bezogenen Intensität  $I_{\text{spec}}(\Delta t)$  nach

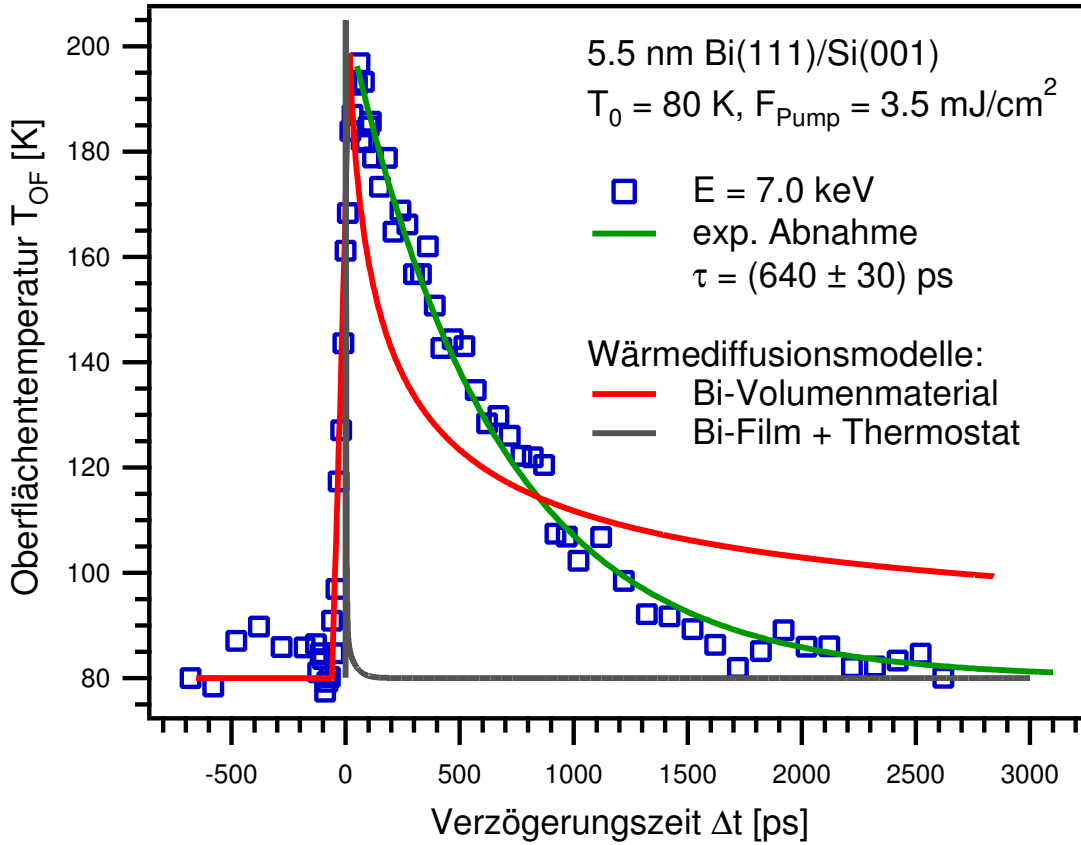
$$T(\Delta t) = -\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{I_{\text{spec}}(\Delta t)}{I_{\text{spec}}(\Delta t = 0)}\right) + T_0 \quad (5.5)$$

Die transienten Oberflächentemperaturen, die mit dieser Umrechnung aus den in Abb. 5.2 dargestellten Intensitäten berechnet wurden, sind in Abb. 5.3 gezeigt. Der Nullpunkt der Verzögerungszeit  $\Delta t$  wurde bei beiden Kurven in die Mitte des linearen Temperaturanstiegs gelegt.

Bei negativen Verzögerungszeiten  $\Delta t$ , d.h. wenn der Elektronen-Probe-Puls schon vor dem Laser-Pump-Puls auf die Oberfläche trifft, befindet sich die Oberfläche noch auf der Basistemperatur von etwa 80 K. (Die Schwankungen sind statistische Fehler, z.B. auf Schwankungen der Laser-Strahllage, zurückzuführen.) Beim zeitlichen Überlapp zwischen Pump- und Probe-Puls ( $\Delta t = 0$ ) steigt die Temperatur in etwa 90 ps um 110 K von 80 auf 190 K. Danach folgt eine langsame Abkühlung der Oberfläche durch Wärmeabfluss in den Si-Kristall, bis die Oberfläche nach etwa 3 ns wieder ihre Ausgangstemperatur von 80 K erreicht. Die Variation der Oberflächentemperatur zwischen  $\Delta t = 0$  und  $\Delta t = 3000$  ps stimmt in sehr guter Näherung mit einem exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von  $\tau = 640 \pm 30$  ps überein. Der Fehler ergibt sich aus der Streuung der Datenpunkte und der damit einhergehenden Unsicherheit bei der Bestimmung der Zeitkonstante. Die Abweichung zwischen der roten und der blauen Kurve für  $\Delta t > 1500$  ps in Abb. 5.3 ist auf eine Langzeitdrift der Laser-Strahllage zurückzuführen, die zu einer Abnahme der Elektronenintensität führte. Die Zeitkonstante wird aber hauptsächlich durch die Datenpunkte bei kleinen  $\Delta t$  bestimmt, bei denen die rote und die blaue Kurve noch übereinstimmen. Die Abweichung bei großen Verzögerungszeiten ist somit für die Bestimmung der Zeitkonstante unkritisch.

Bei früheren zeitaufgelösten RHEED-Experimenten an Pb(110)-Oberflächen haben *Elsayed-Ali* und Mitarbeiter erfolgreich ein Wärmediffusionsmodell zur Beschreibung der Messdaten angewendet [64, 76]. Als erster Ansatz zur Beschreibung der Temperaturentwicklung in Abb. 5.3 wurde daher ebenfalls auf dieses Wärmediffusionsmodell zurückgegriffen, das ursprünglich 1975 von *J. H. Bechtel* publiziert worden war [12]. Es basiert auf einer Lösung der Differentialgleichung

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{\rho c}{\kappa} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{A(\vec{r}, t)}{\kappa} \quad (5.6)$$



**Abb. 5.4.:** Ein auf Wärmediffusion beruhender Ansatz vermag die Messdaten nicht zu erklären. Die Wärme bleibt im Experiment deutlich länger im Film gefangen als die beiden betrachteten Modelle vorhersagen.

Diese beinhaltet als materialabhängige Größen die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , die Massendichte  $\rho$  und die spezifische Wärmekapazität  $c$ . Die Differentialgleichung wird mit der Methode der Green'schen Funktionen für den Quellterm

$$A(\vec{r}, t) = I_m(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z)f(r)q(t) \quad (5.7)$$

gelöst. Dabei bezeichnen  $I_m$  die maximale Leistungsdichte des anregenden Laserpulses (in  $\text{W/m}^2$ ),  $\alpha$  und  $R$  den Absorptionskoeffizienten und die Reflektivität der Oberfläche, sowie  $f(r)$  und  $q(t)$  das radiale und das zeitliche Profil des Laserpulses. (Es wird also ein radialsymmetrisches Strahlprofil angenommen.) Die Lösung kann in geschlossener Form angegeben werden, sie ist in [12] zu finden. Um die Messdaten möglichst gut zu beschreiben, muss das Ergebnis, das sich aus der Anwendung dieser Lösung ergibt, über ein Zeitintervall  $\Delta t_{\text{avg}}$  gemittelt werden, das der Laufzeit des Elektronenpulses über die Oberfläche entspricht (s. dazu auch Kap. 5.3). Als Materialkonstanten  $\rho$ ,  $c$ ,  $\kappa$ ,  $\alpha$  und  $R$  wurden die Werte für Bi-Volumenmaterial verwendet. Die rote Kurve in Abb. 5.4 gibt die nach dem Wärmediffusionsmodell berechnete Temperaturentwicklung in der Mitte des angeregten Flecks wieder. Der Parameter  $I_m$  und die Länge des Zeitintervalls  $\Delta t_{\text{avg}}$  wurden hier so gewählt, dass die rote Kurve die Temperaturentwicklung bis zum Maximum

möglichst gut beschreibt. Dazu musste  $\Delta t_{\text{avg}} = 150$  ps gewählt werden; die deutliche Abweichung von der zuvor diskutierten Zeitauflösung von 90 ps ist nicht unmittelbar einleuchtend. Unabhängig davon erkennt man jedoch sofort, dass die Messwerte nicht mit dem beschriebenen Wärmediffusionsmodell erklärt werden können. Das transiente Verhalten der roten Kurve nach Erreichen der maximalen Oberflächentemperatur kann nicht durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. In dieser Phase erfolgt die Abkühlung nach dem Wärmediffusionsmodell zunächst schneller als bei einer Exponentialfunktion, bei längeren Verzögerungszeiten langsamer. Dieses qualitative Verhalten ist unabhängig von den gewählten Parametern.

Die Abweichung zwischen den Messdaten und dem Ergebnis des Wärmediffusionsmodells ist nicht überraschend, da letztere sich auf „halbunendlich ausgedehnte“ Kristalle bezieht, deren Oberfläche durch einen Laserpuls angeregt wird. Die hier untersuchte Probe dagegen besteht aus einem sehr dünnen Bi-Film ( $d=5.5$  nm), der auf ein Si-Substrat aufgedampft worden ist. Durch eine Betrachtung der Materialeigenschaften von Bi und Si gelangt man zu einem Modell, das der realen Probe eher gerecht wird.

Wie in Kap. 2.4 bereits betont wurde, weist Si bei 80 K gegenüber Bi eine um den Faktor 60 höhere Wärmeleitfähigkeit auf. Außerdem wird der infrarote Pumpstrahl im Bi sehr viel stärker absorbiert als im darunter liegenden Si-Substrat. Die Eindringtiefe beträgt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm in Si  $15.9\mu\text{m}$ , verglichen mit  $16.7$  nm in Bi. Die Absorptionskoeffizienten unterscheiden sich also um drei Größenordnungen. Die große Eindringtiefe in Si ist darauf zurückzuführen, dass die Photonenenergie des Pump-Strahls mit  $1.55$  eV deutlich unter der direkten Bandlücke in Si liegt ( $E_{\text{gap,d}} = 3.4$  eV, s. Abb. 4.2). Es ist daher plausibel, dass das Si weder durch direkte Anregung mit dem Pump-Puls noch durch Wärmeeintrag aus dem aufgeheizten Bi-Film deutlich erwärmt wird. Aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Bi und Si, insbesondere wegen der viel höheren Schallgeschwindigkeit in Si, kann man davon ausgehen, dass alle Phononen, die die Bi/Si-Grenzfläche überschreiten, sofort tief in den Si-Kristall eindringen.

Diese Betrachtung führt zu der Vorstellung eines aufgeheizten Bi-Films auf einem kalten Si-Substrat, dessen Temperatur sich in Folge des Pumpulses nicht wesentlich ändert, sondern konstant bei 80 K bleibt. Man könnte die Bi/Si-Grenzfläche somit als perfekte Senke für die Phononen betrachten, die aus dem aufgeheizten Bi-Film kommend auf die Grenzfläche treffen und dort ins kalte Si-Substrat transmittiert werden. Basierend auf dieser Idee wurde die in Gl. 5.6 beschriebene Differentialgleichung für ein Schichtsystem aus einem  $5.5$  nm dicken Bi-Film auf einem Si(001)-Substrat diskretisiert und numerisch gelöst. Das Si-Substrat diente dabei als Thermostat mit einer konstanten Temperatur  $T_0 = 80$  K. Das Ergebnis der Modellrechnungen ist in Abb. 5.4 grau eingezeichnet.<sup>3</sup>

Man erkennt, dass die Übereinstimmung in diesem Fall noch deutlich schlechter ist als bei Verwendung des zuvor besprochenen Volumen-Diffusionsmodells. Nachdem die Oberflächentemperatur bei  $\Delta t \approx 0$  in weniger als  $1$  ps auf  $250$  K zunimmt ( $\Delta T_{\text{max}} \approx 170$  K, in Abb. 5.4 zu Gunsten der Übersichtlichkeit der Messdaten und des Wärmediffusions-

---

<sup>3</sup>Die Idee stammt von B. Krenzer, der auch die Simulation durchgeführt und mir das Ergebnis freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat. Die Oberflächentemperatur ist in diesem Fall nicht mit der Zeitauflösung des Experimentes gefaltet worden. Aufgrund des sehr schnellen Anstiegs und Abfalls der Temperatur würde das Resultat auch nach einer entsprechenden Faltung nicht besser zu den Messdaten passen.

modells abgeschnitten), fällt sie anschließend in nur 5.75 ps wieder um 90 % des vorhergehenden Temperaturanstieges ab. Diese Zeitskala kann leicht erklärt werden: sie entspricht ungefähr der Zeit, die ein Phonon mit einer Schallgeschwindigkeit von 1074 m/s benötigt, um den 5.5 nm dicken Bi-Film zu durchqueren und beim Auftreffen auf die Bi/Si-Grenzfläche sofort absorbiert zu werden.

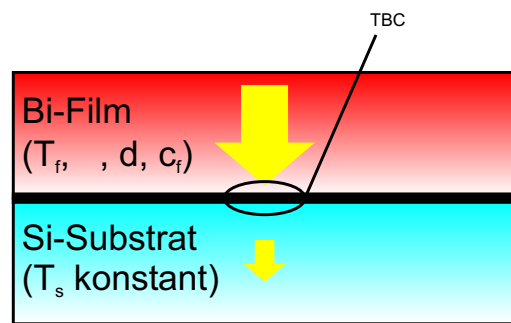
In den beiden gerade betrachteten erfolglosen Versuchen, den experimentellen Befund aus Abb. 5.3 zu erklären, wurde der limitierende Einfluss der Bi/Si-Grenzfläche auf die Wärmeleitung nicht berücksichtigt. Dies soll im folgenden Abschnitt geschehen. Zuvor sei noch erwähnt, dass Wärmediffusion entlang der Oberfläche keinen wesentlichen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Innerhalb der dargestellten Verzögerungszeit bis max. 3 ns kann ein akustisches Phonon in Bi maximal eine Strecke von  $v_{Bi,l} \times \Delta t_{\max} = 1972 \text{ m/s} \times 3000 \text{ ps} \approx 6 \mu\text{m}$  zurücklegen. Diese Strecke ist viel kleiner als die Skala, auf der der Laser-Pump-Strahl räumlich entlang der Oberfläche variiert. Parallel zur Oberfläche kann es daher innerhalb weniger ns keinen nennenswerten Energietransport geben.

## 5.2. Die Wärmeleitfähigkeit der Bi/Si(001)-Grenzfläche

### 5.2.1. Bestimmung aus den experimentellen Daten

Im Zusammenhang mit dem zuletzt vorgestellten Wärmediffusionsmodell (dünner Bi-Film auf einem gleichbleibend kalten Si-Substrat) wurde bereits begründet, dass die hohe Wärmeleitfähigkeit und die schwache Absorption des infraroten Pumpstrahls im Si die Annahme einer konstanten Substrattemperatur  $T_s \approx 80 \text{ K}$  rechtfertigen. Im Folgenden wird dies weiterhin als gültig angenommen. Mit Hilfe dieser Annahme kann die in Kap. 2.5 eingeführte Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit  $\sigma_{\text{TBC}}$  nach *Stoner* und *Maris* [176] aus der Zeitkonstante der exponentiellen Temperaturabnahme, sowie der Dicke und den Materialkonstanten des Bi-Films berechnet werden.

**Abb. 5.5.:** Aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten und Absorptionskoeffizienten für Infrarotlicht kann das untersuchte System als heißer, langsam abkühlender Bi-Film auf einem gleichbleibend kalten Si-Substrat betrachtet werden. Der Wärmestrom über die Grenzfläche wird durch die geringe Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit  $\sigma_{\text{TBC}}$  eingeschränkt, und es kommt zu einem Temperatursprung  $\Delta T = T_f - T_s$  an der Grenzfläche.



Der Wärmestrom über die Grenzfläche

$$\dot{Q} = \sigma_{\text{TBC}} A \Delta T \quad (5.8)$$

wurde in Gl. 2.26 benutzt, um die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit  $\sigma_{\text{TBC}}$  zu definieren.  $\dot{Q}$  bezeichnet dabei den Wärmestrom über die Grenzfläche  $A$  vom Film ins Substrat.

An der Grenzfläche von Film und Substrat gibt es einen Temperatursprung um  $\Delta T = T_f - T_s > 0$ .

Wird der Film nur durch einen kurzen (Laser-)Puls geheizt, führt der Wärmestrom zur Abkühlung des Films ( $\partial T_f / \partial t < 0$ ), da keine weitere Energie in den Film eingebracht wird. Man kann den Wärmestrom  $\dot{Q}$  über die Fläche  $A$  dann durch die spezifische Wärmekapazität  $c_f$ , die Massendichte  $\rho$  und die Schichtdicke  $d$  ausdrücken:

$$\dot{Q} = -c_f \rho A d \frac{\partial T_f}{\partial t} \quad (5.9)$$

Dies kann man nun mit Gl. 5.8 kombinieren und findet folgende Differentialgleichung, die die Entwicklung der Filmtemperatur  $T_f$  beschreibt:

$$-c_f \rho d \frac{\partial T_f}{\partial t} = \sigma_{\text{TBC}} (T_f - T_s) \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow T_f - T_s \propto \exp\left(-\frac{\sigma_{\text{TBC}}}{c_f \rho d} t\right) \quad (5.11)$$

Die Temperatur des Bi-Films nimmt nach diesem Modell – übereinstimmend mit dem beobachteten Verlauf – exponentiell ab, und die Zeitkonstante ist gegeben durch

$$\tau = \frac{c_f \rho d}{\sigma_{\text{TBC}}} \quad (5.12)$$

Einsetzen der Bi-Schichtdicke  $d = 5.5 \pm 1$  nm, der Zeitkonstante  $\tau = 640 \pm 30$  ps und der Materialkonstanten  $c_f = 122$  J/(kg K) und  $\rho = 9.79 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> liefert als experimentell bestimmten Wert der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit

$$\boxed{\sigma_{\text{TBC, exp}} = 1026 \pm 235 \text{ W/(K cm}^2\text{)}} \quad (5.13)$$

Der Fehler von 235 W/(K cm<sup>2</sup>) kommt durch die Unsicherheiten der Zeitkonstante  $\tau$  und der Schichtdicke  $d$  zustande. Deren relative Unsicherheiten (4.7 % bei der Zeitkonstante und 18.2 % bei der Schichtdicke) addieren sich zu einem relativen Fehler von 22.9 % bei der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit.<sup>4</sup>

Zur Berechnung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit nach Gl. 5.12 wurden die Materialkonstanten  $c_f$  und  $\rho$  des Bi-Volumenmaterials verwendet. Dieses Vorgehen ist durch die in Kap. 4.2.2 gewonnenen und zitierten Ergebnisse gerechtfertigt:

Die Auswertung des LEED-Beugungsbildes in Kap. 4.2.2 hat gezeigt, dass der Bi(111)-Film prinzipiell die Volumen-Kristallstruktur von Bi aufweist und nur geringfügig verspannt ist. Unter der Voraussetzung, dass sich Strukturänderungen des Bi-Films auf den grenzflächennahen Bereich beschränken, wird die Massendichte daher identisch mit der des Volumenmaterials sein. In Kap. 4.2.2 wurde außerdem festgestellt, dass die

---

<sup>4</sup>In den Veröffentlichungen über die vorliegenden Experimente wurde der Fehler mit 193 W/(K cm<sup>2</sup>) angegeben [111, 93]. Dieser Wert wurde durch Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet und stellt eine optimistische Schätzung der experimentellen Ungenauigkeit dar.

Oberflächen-Debye-Temperatur der Bi(111)-Filme mit der der (111)-Oberfläche von Bi-Einkristallen übereinstimmt. Da die Debye-Temperatur nur durch die Kristallstruktur und die Schallgeschwindigkeit  $v$  bestimmt ist (vgl. Gl. 2.11), legt dies den Schluss nahe, dass auch die Schallgeschwindigkeit im Bi-Film dieselbe ist wie im Volumenmaterial.<sup>5</sup> Berechnet man die spezifische Wärmekapazität  $c_f$  im Rahmen des Debye-Modells, hängt das Ergebnis ebenfalls nur von der Kristallstruktur und der Schallgeschwindigkeit ab [106, 4]. Insofern ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass als Wärmekapazität in Gl. 5.12 der Wert des Volumenmaterials verwendet werden kann.

Die gerade aufgeführten Argumente wurden im Jahr 2006 als Begründung verwendet. Inzwischen<sup>6</sup> wurden sie mit Molekulardynamik-Simulationen von *R. Meyer et al.* untermauert, der zeigte, dass die Phononen-Zustandsdichte  $D(\omega)$  des Bi-Films erst für Schichtdicken von weniger als 4 Bilagen signifikant von der des Volumenmaterials abweicht [110]. Für Schichtdicken von 16 Bilagen und mehr zeigten die berechneten Zustandsdichten praktisch keine Variation mehr. Die Bi-Schichtdicke von 5.5 nm entspricht 14 Bilagen und kommt diesem Regime bereits sehr nahe.

In den beiden folgenden Abschnitten wird die experimentell bestimmte Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit  $\sigma_{\text{TBC}} = 1026 \pm 235 \text{ W}/(\text{K cm}^2)$  mit den theoretischen Vorhersagen des *Acoustic Mismatch Model* und des *Diffuse Mismatch Model* verglichen, die in Kap. 2.5 vorgestellt worden sind. Wenn man das Kriterium in Gl. 2.30 anwenden möchte, um zu entscheiden, ob das AMM oder das DMM für die Berechnung von  $\sigma_{\text{TBC}}$  verwendet werden muss, kann man die in Kap. 2.3 genannte dominante Phononen-Wellenlänge  $\lambda = 2a_{\text{Bi}} \approx 6.7 \text{ \AA}$  und die Grenzflächenrauigkeit  $\delta = 0.85 \text{ nm}$  aus [94] zur Berechnung heranziehen. Man erhält damit

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{8.5 \text{ \AA}}{6.7 \text{ \AA}} \approx 1.27 \gg 0.1 \quad (5.14)$$

Somit wäre das DMM für die Berechnung der Transmissionskoeffizienten das geeignetere Modell, es wird daher zuerst ausgewertet. Danach wird die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit zum Vergleich auch im Rahmen des AMM berechnet. Dabei kann ein Teilergebnis des DMM wiederverwendet werden.

### 5.2.2. Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Diffuse Mismatch Model

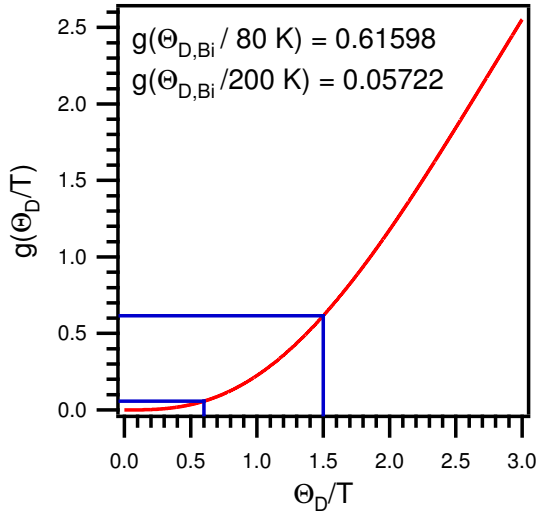
Die Bestimmung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit erfolgt am leichtesten mit Hilfe des Ausdrucks in Gl. 2.37:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_1, T_2) = \frac{k_B^4}{4\pi^2 \hbar^3} \left( \sum_j \frac{\Gamma_{1,j}}{v_{1,j}^2} \right) \frac{T_1^4 g\left(\frac{\Theta_{D,1}}{T_1}\right) - T_2^4 g\left(\frac{\Theta_{D,1}}{T_2}\right)}{T_1 - T_2} \quad (5.15)$$

<sup>5</sup>Prinzipiell muss man natürlich verschiedene Schallgeschwindigkeiten (longitudinal/transversale und akustisch/optische Moden) unterscheiden. Im Folgenden wird unterstellt, dass die Schallgeschwindigkeiten im Bi-Film jeweils mit ihrem Pendant im Volumenmaterial identisch sind.

<sup>6</sup>Stand: Herbst 2009

Die Berechnung geschieht in zwei Schritten, der Auswertung des Bruches und der Bestimmung der winkelintegrierten Transmissionswahrscheinlichkeit. Da es im DMM nur einen Wert für die Transmissionswahrscheinlichkeit gibt, der für alle Phononenmoden gilt, wird der Ausdruck  $\Gamma_{1,j}$  im Folgenden durch  $\Gamma_{\text{DMM}}$  ersetzt.



**Abb. 5.6.:** Die Funktion  $g(\Theta_D/T)$  zur Berechnung der Energiedichte  $u(T)$ , ausgewertet für  $T = 80$  K und  $T = 200$  K mit  $\Theta_{\text{D,Bi}} = 120$  K.

Abb. 5.6 zeigt den Verlauf der Funktion  $g(\Theta_D/T)$ , die zur Berechnung der Energiedichte  $u(T)$  nach Gl. 2.36 verwendet wird. Die Funktion wird an zwei Stellen ausgewertet, einmal für die Filmtemperatur  $T_1 = 200$  K und einmal für die Temperatur  $T_1 = 80$  K. Diese Werte entsprechen ungefähr der minimalen und maximalen gemessenen Bi-Filmtemperatur nach Abb. 5.3, während die Substrattemperatur  $T_2 = 80$  K als konstant betrachtet wird.

Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $\Gamma_{\text{DMM}}$  der Phononen wird nach Gl. 2.42 berechnet:

$$\Gamma_i = \frac{1}{2} \frac{\sum_j v_{3-i,j}^{-2}}{\sum_{i,j} v_{i,j}^{-2}} \quad (5.16)$$

$$\Rightarrow \Gamma_{\text{DMM}} = \frac{v_{\text{Si,l}}^{-2} + 2 \times v_{\text{Si,t}}^{-2}}{2(v_{\text{Si,l}}^{-2} + 2 \times v_{\text{Si,t}}^{-2} + v_{\text{Bi,l}}^{-2} + 2 \times v_{\text{Bi,t}}^{-2})} \quad (5.17)$$

$$\approx 0.01759 \quad (5.18)$$

Setzt man die Werte aus Abb. 5.6 und Gl. 5.18 in Gl. 5.15 ein, erhält man

$$\sigma_{\text{TBC}}(200 \text{ K}, 80 \text{ K}) = \frac{k_B^4}{4\pi^2 \hbar^3} \left( \sum_j \frac{\Gamma_{\text{DMM}}}{v_{\text{Bi,j}}^2} \right) \frac{(200 \text{ K})^4 g(0.6) - (80 \text{ K})^4 g(1.5)}{200 \text{ K} - 80 \text{ K}} \quad (5.19)$$

$$= \frac{k_B^4}{4\pi^2 \hbar^3} \Gamma_{\text{DMM}} \left( \frac{1}{v_{\text{Bi,l}}^2} + \frac{2}{v_{\text{Bi,t}}^2} \right) (\dots) \quad (5.20)$$

$$= 1519.3 \text{ W}/(\text{K cm}^2) \quad (5.21)$$

Zur Berechnung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit bei einer Filmtemperatur von 80 K wurde eine analoge Rechnung mit  $T_1 = 81$  K und  $T_2 = 79$  K durchgeführt. Daraus



ergab sich ein Wert von  $\sigma_{\text{TBC}}(81 \text{ K}, 79 \text{ K}) = 1392.1 \text{ W}/(\text{K cm}^2)$ . Die beiden Ergebnisse können zusammengefasst werden zu einer mittleren Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit im Bereich  $T_1 = 80 \dots 200 \text{ K}$  nach dem *Diffuse Mismatch Model*:

$$\sigma_{\text{TBC,DMM}} = 1456 \pm 64 \text{ W}/(\text{K cm}^2) \quad (5.22)$$

Die Änderung um  $\pm 4 \%$  kommt durch die Temperaturabhängigkeit der Energiedichte zustande. Das Ergebnis wird zusammen mit dem Resultat des AMM am Ende des folgenden Abschnitts diskutiert.

### 5.2.3. Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des Acoustic Mismatch Model

Um die effektive Transmissionswahrscheinlichkeit im Rahmen des AMM nach Gl. 2.39 bestimmen zu können, müssen zunächst die winkelabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\alpha(\theta, j)$  für die verschiedenen Phononenmoden bestimmt werden. Wie in Kap. 2.5 erwähnt, kann es beim Auftreffen eines Phonons auf die Grenzfläche zu einer Modenkonversion kommen. Für jede mögliche Kombination von Moden auf den beiden Seiten der Grenzfläche gibt es einen kritischen Winkel  $\theta_{c,j}$ , der nach Gl. 2.32 aus den beiden Schallgeschwindigkeiten der Moden berechnet wird. Da alle Phononen, die unter einem größeren Winkel auf die Grenzfläche treffen, totalreflektiert werden, genügt es, die winkelabhängigen Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\alpha(\theta, j)$  nur bis zu diesem Winkel zu integrieren:

$$\Gamma_j = \int_0^{\theta_{c,j}} d\theta \alpha(\theta, j) \sin(\theta) \cos(\theta) \quad (5.23)$$

Ausgehend von den in Kap. 2.5 bereits genannten Stetigkeitsbedingungen an die Auslenkungen und Verspannungen an der Grenzfläche der beiden Medien können die Transmissionskoeffizienten  $\alpha(\theta, j)$  bestimmt werden. Analog zur Herleitung der *Fresnel-Gleichungen* in der Optik werden dazu die Auslenkungen auf beiden Seiten der Grenzfläche durch ebene Wellen beschrieben und in die Stetigkeitsbedingungen eingesetzt. Aus diesem Ansatz folgt ein aufwendiges Gleichungssystem, dessen Lösung die Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\alpha(\theta, j)$  ergibt. Eine detaillierte Herleitung ist in [132] zu finden.

Bei der Auswertung werden drei Phononen-Moden im Bi-Film getrennt betrachtet: eine longitudinal polarisierte und zwei transversal polarisierte Moden, deren Schwingungsrichtungen jeweils orthogonal zueinander orientiert sind. Die transversalen Wellen, deren atomare Auslenkungen in der Ebene liegen, die durch die einlaufende und die an der Grenzfläche gebrochene Welle definiert wird, werden als *in plane* polarisiert bezeichnet. Bei einer Auslenkung in der dazu senkrechten Ebene wird die Welle als *out of plane* polarisiert bezeichnet. Bei den *in plane* polarisierten transversalen Wellen ist eine Modenkonversion von der transversalen in eine longitudinale Welle möglich, da die transversale Welle im Medium 1 (dem Bi-Film) Schwingungskomponenten sowohl senkrecht als auch parallel zur Grenzfläche aufweist. Bei *out of plane*-Moden ist dies nicht der Fall ist, sie haben nur eine Schwingungskomponente parallel zur Grenzfläche. Somit können sie auch nach dem Übergang in das Substrat nur eine Schwingungskomponente parallel zur Grenzfläche haben und bleiben *out of plane* transversal polarisierte Moden. Eine Modenkonversion in longitudinale Wellen ist somit nicht möglich.

Die Transmissionswahrscheinlichkeiten sind durch die Verteilung der Phononen-Energie der einlaufenden Welle auf die transmittierten und reflektierten Moden definiert.<sup>7</sup> Für eine longitudinale Welle, deren Phononen-Energie vor dem Auftreffen auf die Grenzfläche  $E_{l,0}$  sei, ergibt sich folgende Bilanz:

$$E_{l,0} = E_l^r + E_t^r + E_l^t + E_t^t \quad (5.24)$$

$$\Leftrightarrow 1 = \underbrace{\frac{E_l^r}{E_{l,0}}}_{\alpha_{ll}^r} + \underbrace{\frac{E_t^r}{E_{l,0}}}_{\alpha_{lt}^r} + \underbrace{\frac{E_l^t}{E_{l,0}}}_{\alpha_{ll}^t} + \underbrace{\frac{E_t^t}{E_{l,0}}}_{\alpha_{lt}^t} \quad (5.25)$$

Der obere Index  $t$  oder  $r$  steht dabei jeweils für „transmittiert“ oder „reflektiert“, die beiden unteren Indizes bezeichnen die Polarisationen vor und nach dem Auftreffen auf die Grenzfläche. Modenkonversion kann sowohl in Reflexion als auch in Transmission auftreten. Für die Berechnung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit sind nur die Konversionswahrscheinlichkeiten  $\alpha_{...}^t$  für die transmittierten Wellen relevant.

Als Abkürzung wird im Folgenden die *Lamé-Konstante*  $\mu = v_t^2 \rho$  benutzt, in der  $v_t$  für die Schallgeschwindigkeit einer transversalen Mode und  $\rho$  für die Massendichte des zugehörigen Materials steht. Außerdem werden eine Reihe von weiteren Parametern  $p_i$ ,  $q_i$  eingeführt, die die Winkel enthalten, unter denen die Phononen auf die Grenzflächen auftreffen und unter denen sie sie wieder verlassen. Dabei bezeichnet  $\theta$  die Winkel, die die Ausbreitungsrichtungen der longitudinalen Moden mit der Grenzflächennormale bilden, die Winkel  $\psi$  beziehen sich auf die transversalen Moden. Die Winkel auf der Seite, auf die das Phonon über die Grenzfläche transmittiert wird, sind durch einen Strich gekennzeichnet ( $\theta'$ ,  $\psi'$ ). Die Winkel sind durch das Brechungsgesetz in Gl. 2.31 miteinander verknüpft, z.B. für eine longitudinale Mode im Bi, die in eine transversale Mode im Si konvertiert wird:

$$\frac{v_{\text{Bi,l}}}{\sin \theta} = \frac{v_{\text{Si,t}}}{\sin \psi'} \quad (5.26)$$

Durch Anwendung des Brechungsgesetzes können letztlich alle auftretenden Winkel auf den Einfallswinkel  $\theta$  oder  $\psi$  der betrachteten Schwingungsmoden zurückgeführt werden. Auf diese Weise gehen in die folgenden Parameter  $p_i$  und  $q_i$  ( $i = 1 \dots 4$ ) auch die Schall-

---

<sup>7</sup>Da bei dieser Energiebilanz auch reflektierte Phononen in Betracht gezogen werden müssen, wäre die Bezeichnung *Konversionswahrscheinlichkeiten* vielleicht zutreffender.

geschwindigkeiten der longitudinalen Moden über die Winkel  $\theta$  und  $\theta'$  implizit ein:

$$p_1 = \frac{2\mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Si}}(\cot^2 \psi - 1)}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \quad (5.27)$$

$$p_2 = \frac{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi - 1) - \mu_{\text{Si}}(\cot^2 \psi' - 1)}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \tan \psi \quad (5.28)$$

$$p_3 = \frac{2\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi - 1)}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \frac{\tan \theta}{\tan \theta'} \quad (5.29)$$

$$p_4 = -\frac{2(\mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Si}})}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \cot \theta \quad (5.30)$$

$$q_1 = \frac{2(\mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Si}})}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \cot \psi' \quad (5.31)$$

$$q_2 = \frac{2\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi - 1)}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \frac{\tan \psi}{\tan \psi'} \quad (5.32)$$

$$q_3 = -\frac{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi - 1) - \mu_{\text{Si}}(\cot^2 \psi' - 1)}{\mu_{\text{Bi}}(\cot^2 \psi + 1)} \tan \theta \quad (5.33)$$

$$q_4 = p_1 \quad (5.34)$$

Der Parameter  $D$  steht für eine Kombination der  $p_i$  und  $q_i$ :

$$D = (p_1 + p_3)(q_2 + q_4) - (p_2 + p_4)(q_1 + q_3) \quad (5.35)$$

Damit sind alle verwendeten Abkürzungen eingeführt. Die Transmissionswahrscheinlichkeiten können nun – aufgeschlüsselt nach den drei unterschiedenen Moden für Phononen, die aus dem Bi-Film kommend auf die Grenzfläche treffen – angegeben werden:<sup>8</sup>

$$\alpha_{ll}^t = \frac{\rho_{\text{Si}} \tan \theta}{\rho_{\text{Bi}} \tan \theta'} \left( \frac{2(q_2 + q_4)}{D} \right)^2 \quad (5.36)$$

und

$$\alpha_{lt}^t = \frac{\rho_{\text{Si}} \tan \theta}{\rho_{\text{Bi}} \tan \psi} \left( \frac{2(p_2 + p_4)}{D} \right)^2 \quad (5.37)$$

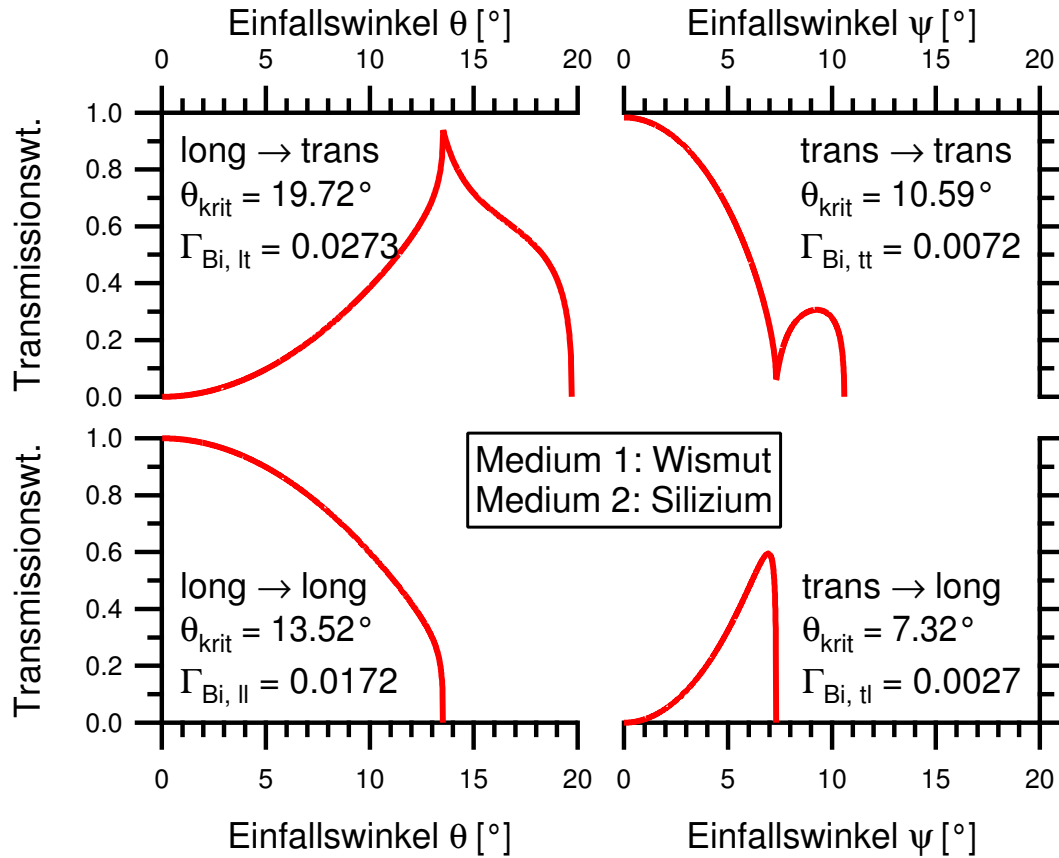
Für transversal *in plane* polarisierte Schwingungsmoden im Bi-Film werden die Konversionswahrscheinlichkeiten  $\alpha$  analog zu Gl. 5.25 definiert, d.h. man erhält den Satz  $\{\alpha_{tl}^r, \alpha_{tt}^r, \alpha_{tl}^t, \alpha_{tt}^t\}$ , von dem nur  $\alpha_{tl}^t$  und  $\alpha_{tt}^t$  benötigt werden. Wie bereits bei den longitudinal polarisierten Wellen findet auch hier teilweise eine Modenkonversion an der Grenzfläche statt. Mit Hilfe der oben eingeführten Abkürzungen können die Transmissionswahrscheinlichkeiten folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\alpha_{tl}^t = \frac{\rho_{\text{Si}} \tan \psi}{\rho_{\text{Bi}} \tan \theta'} \left( \frac{2(q_1 + q_3)}{D} \right)^2 \quad (5.38)$$

und

$$\alpha_{tt}^t = \frac{\rho_{\text{Si}} \tan \psi}{\rho_{\text{Bi}} \tan \psi'} \left( \frac{2(p_1 + p_3)}{D} \right)^2 \quad (5.39)$$

<sup>8</sup>Die Berechnungen, die in diesem Kapitel dargestellt werden, sind von *Boris Krenzer* durchgeführt worden. Er hat mir die Daten für diese Dissertation freundlicherweise zur Verfügung gestellt.



**Abb. 5.7.:** Transmissionswahrscheinlichkeit der longitudinal und der transversal *in plane* polarisierten Phononen, berechnet im Rahmen des *Acoustic Mismatch Model*

Abb. 5.7 zeigt die Transmissionswahrscheinlichkeiten, die sich aus Gl. 5.36-Gl. 5.39 mit den Massendichten und Schallgeschwindigkeiten aus Tab. 5.1 ergeben. Die Anisotropie der Schallgeschwindigkeiten in Bi und Si ist bei den Berechnungen nicht berücksichtigt worden. Stattdessen wurden die Schallgeschwindigkeiten senkrecht zur Grenzfläche verwendet, d.h. für Bi sind die Schallgeschwindigkeiten entlang der rhomboedrischen [111]-Richtung angegeben, für Si die Schallgeschwindigkeiten in [001]-Richtung.

Man erkennt deutlich die Auswirkungen der Totalreflexion bei Einfallswinkeln, die größer sind als der kritische Winkel für die jeweilige Kombination von Phononenmoden. Die in Abb. 5.7 angegebenen kritischen Winkel wurden nach Gl. 2.32 aus den Schallgeschwindigkeiten in Tab. 5.1 berechnet. Sie werden durch die Variation der Transmissionskoeffizienten bestätigt: für kleinere Einfallswinkel  $\theta$  und  $\psi$  sind die Transmissionswahrscheinlichkeiten von null verschieden, bei größeren Winkeln sind sie null.

Für transversal *out of plane* polarisierte Wellen, deren Auslenkungen parallel zur Grenzfläche orientiert sind, kann es nicht zu einer Modenkonservation kommen, so dass es folglich nur zwei Parameter  $\alpha_{t_\perp t_\perp}^r$  und  $\alpha_{t_\perp t_\perp}^t$  gibt. Die zusätzlichen Indizes  $\perp$  dienen dabei zur Unterscheidung der *out of plane* polarisierten von den *in plane* polarisierten transversalen Moden. Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $\alpha_{t_\perp t_\perp}^t$  wird wie folgt berech-

	Bi	Si
TA-Phononen [m/s]	1074	5845
LA-Phononen [m/s]	1972	8433
Dichte [kg m <sup>-3</sup> ]	9790	2328

**Tab. 5.1.:** Die Materialkonstanten von Bi und Si zur Berechnung der Phononentransmissionswahrscheinlichkeit im Rahmen des *Acoustic Mismatch Model* (aus [112]). Die Schallgeschwindigkeiten in Bi beziehen sich auf die [111]-Richtung der rhomboedrischen Einheitszelle, die Schallgeschwindigkeiten in Si auf die [001]-Richtung der Diamantstruktur.

net:

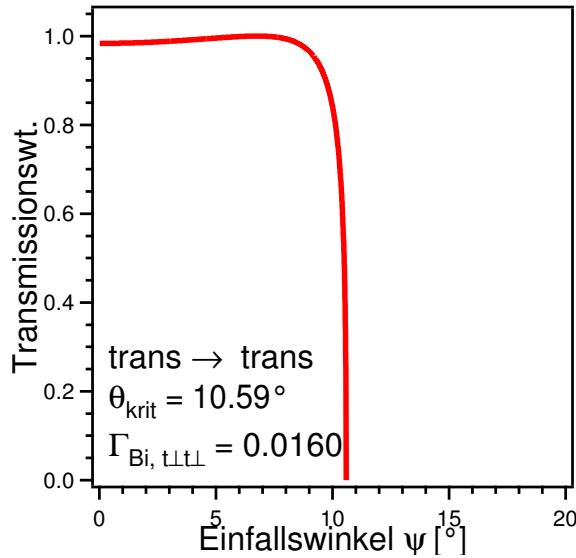
$$\alpha_{t_{\perp}t_{\perp}}^t = \frac{\rho_{\text{Si}} v_{\text{Bi,t}}^2 \tan \psi}{\rho_{\text{Bi}} v_{\text{Si,t}}^2 \tan \psi'} \left( \frac{2\rho_{\text{Bi}} \mu_{\text{Si}} \cos \psi}{\rho_{\text{Si}} (\mu_{\text{Bi}} \cos \psi + \mu_{\text{Si}} (v_{\text{Bi,t}}/v_{\text{Si,t}}) \cos \psi')} \right)^2 \quad (5.40)$$

Das Resultat ist in Abb. 5.8 dargestellt. Man findet in diesem Fall denselben kritischen Winkel wie bei der Betrachtung der *in plane* transversal polarisierten Mode, da die zugrunde liegenden Schallgeschwindigkeiten dieselben sind. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit der *out of plane* polarisierten Mode praktisch keinerlei Struktur aufweist. Sie ist nahezu konstant 1 bis zum kritischen Winkel und fällt dann steil auf null ab. Das bedeutet, dass alle derart polarisierten Phononen, die innerhalb eines Kegels mit Öffnungswinkel  $\psi_c$  (dem kritischen Winkel) auf die Grenzfläche treffen, mit beinahe 100 % Wahrscheinlichkeit über die Grenzfläche transmittiert werden, während alle Phononen, die außerhalb dieses *kritischen Kegels* liegen und mit einem größeren Winkel auf die Grenzfläche treffen, totalreflektiert werden. Betrachtet man nach diesem Fingerzeig noch einmal die Kurven in Abb. 5.7, stellt man fest, dass auch die Summen von  $\Gamma_{\text{Bi,ll}} + \Gamma_{\text{Bi,lt}}$  und  $\Gamma_{\text{Bi,tl}} + \Gamma_{\text{Bi,tt}}$  ein ähnliches Verhalten zeigen. Auch für diese Schwingungsmoden gilt, dass ein großer Anteil der Phononen, die innerhalb des kritischen Kegels auf die Grenzfläche treffen, mit beinahe 100 % Wahrscheinlichkeit transmittiert wird.

Man kann die hohen Transmissionswahrscheinlichkeiten innerhalb der kritischen Kegel plausibel erklären, indem man den senkrechten Einfall der Phononen auf die Grenzfläche betrachtet. Die oben aufgeführten Transmissionskoeffizienten führen dann zu dem Ergebnis, dass es bei senkrechtem Einfall keine Modenkonversion gibt, d.h.  $\alpha_{tt}^t = \alpha_{tl}^t = 0$ . Man kann für diesen Spezialfall die Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\alpha(0^\circ)$  mit Hilfe der *akustischen Impedanzen*  $Z = \rho v$  der beiden Medien ausdrücken:

$$\alpha(0) = \frac{4Z_{\text{Bi}}Z_{\text{Si}}}{(Z_{\text{Bi}} + Z_{\text{Si}})^2} \quad (5.41)$$

Möchte man z.B. die Transmissionswahrscheinlichkeit eines transversal polarisierten Phonons berechnen, verwendet man  $Z_{\text{Bi}} = \rho_{\text{Bi}} v_{\text{Bi,t}}$  und  $Z_{\text{Si}} = \rho_{\text{Si}} v_{\text{Si,t}}$ . Bei der Betrachtung der longitudinalen Phononen werden analog die Schallgeschwindigkeiten der longitudinalen Moden verwendet. Nach Gl. 5.41 kommt es zu einem maximalen Energieübertrag über die Grenzfläche, wenn die akustischen Impedanzen der beiden Materialien gleich groß



**Abb. 5.8.:** Transmissionswahrscheinlichkeit der transversal *out of plane* polarisierten Phononenmoden, berechnet im Rahmen des *Acoustic Mismatch Model*

sind. Genau dieser Fall liegt bei der Materialkombination aus Bi und Si vor, wie die Zusammenstellung in Tab. 5.1 zeigt. Da die akustischen Impedanzen von Wismut und Silizium für die longitudinalen Moden beinahe identisch sind, hat  $\alpha_{ll}^t(0^\circ) \approx 1$  einen besonders hohen Wert. Für die transversalen Moden ist die Abweichung zwischen den akustischen Impedanzen ein wenig höher, und dementsprechend hat  $\alpha_{tt}^t(0^\circ)$  einen etwas geringeren Wert als  $\alpha_{ll}^t(0^\circ)$ .

Polarisation	$Z_{\text{Bi}}$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	$Z_{\text{Si}}$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	
longitudinal	$1.9306 \times 10^7$	$1.9632 \times 10^7$	$\alpha_{ll}^t(0) = 0.999$
transversal	$1.0514 \times 10^7$	$1.3607 \times 10^7$	$\alpha_{tt}^t(0) = 0.984$

**Tab. 5.2.:** Anhand der aus den Materialkonstanten von Bi und Si berechneten akustischen Impedanzen sieht man, dass die hohen Transmissionswahrscheinlichkeiten bei senkrechtem Einfall der Phononen auf die Grenzfläche auf die *Impedanzanpassung* zwischen Bi und Si zurückzuführen sind.

Aus den Transmissionswahrscheinlichkeiten in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 können nun die winkelintegrierten Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\Gamma_{l, t, t\perp}$  nach Gl. 5.23 berechnet werden. Dazu werden die Transmissionswahrscheinlichkeiten  $(\alpha_{ll}^t + \alpha_{lt}^t)$ ,  $(\alpha_{tl}^t + \alpha_{tt}^t)$  und  $\alpha_{t\perp t\perp}^t$  integriert. Alternativ kann die Addition für die Phononen, für die eine Modenkonzersion möglich ist, auch nach der Integration erfolgen. Neben jeder Kurve in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 ist dazu der jeweilige winkelintegrierte Wert  $\Gamma_{\dots}$  angegeben. Damit ergeben sich die folgenden winkelintegrierten Transmissionswahrscheinlichkeiten für die drei betrachteten Schwingungsmoden:

$$\Gamma_{\text{Bi, l}} = \Gamma_{\text{Bi, ll}} + \Gamma_{\text{Bi, lt}} = 0.0445 \quad (5.42)$$

$$\Gamma_{\text{Bi, t}} = \Gamma_{\text{Bi, tl}} + \Gamma_{\text{Bi, tt}} = 0.0099 \quad (5.43)$$

$$\Gamma_{\text{Bi, t}\perp} = 0.0160 \quad (5.44)$$

Zur Berechnung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit  $\sigma_{\text{TBC,AMM}}$  aus den winkelintegrierten Transmissionswahrscheinlichkeiten  $\Gamma_{1,t,t\perp}$  kann man auf die Auswertung im Rahmen des DMM zurückgreifen. Da der einzige Unterschied zwischen der Berechnung im AMM und im DMM in der Bestimmung der  $\Gamma_{\dots}$  liegt, muss nur der folgende Teil von Gl. 5.21 ersetzt werden:

$$\underbrace{\Gamma_{\text{DMM}} \left( \frac{1}{v_{\text{Bi,l}}^2} + \frac{2}{v_{\text{Bi,t}}^2} \right)}_{=3.5022 \times 10^{-8} \text{ (s/m)}^2} \longrightarrow \underbrace{\frac{\Gamma_{\text{Bi,l}}}{v_{\text{Bi,l}}^2} + \frac{\Gamma_{\text{Bi,t}}}{v_{\text{Bi,t}}^2} + \frac{\Gamma_{\text{Bi,t}\perp}}{v_{\text{Bi,t}}^2}}_{=3.3897 \times 10^{-8} \text{ (s/m)}^2} \quad (5.45)$$

Die angegebenen Zahlenwerte erhält man durch Einsetzen der Schallgeschwindigkeiten aus Tab. 5.1 und der oben genannten winkelintegrierten Transmissionswahrscheinlichkeiten. Die nach dem *Acoustic Mismatch Model* berechnete Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit ist demnach um den Faktor  $(3.3897/3.5022) \approx 0.968$  geringer als die vom *Diffuse Mismatch Model* vorhergesagte:

$$\boxed{\sigma_{\text{TBC,AMM}} = 1409 \pm 62 \text{ W/(K cm}^2\text{)}} \quad (5.46)$$

Die Schwankung von  $\pm 62 \text{ W/(K cm}^2\text{)}$  spiegelt die Zunahme der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit bei einem Temperaturanstieg von 80 K auf 200 K wieder. Eine geringfügige Abweichung zwischen den Ergebnissen von DMM und AMM – hier nur 3.2 % – ist typisch für Festkörper-Grenzflächen [179]. Da die Werte so nah beieinander liegen, ist die Frage, welches Modell aufgrund des Verhältnisses von Phononen-Wellenlänge und Grenzflächen-Rauhigkeit zu wählen sei, zunächst nur von nachrangiger Bedeutung.

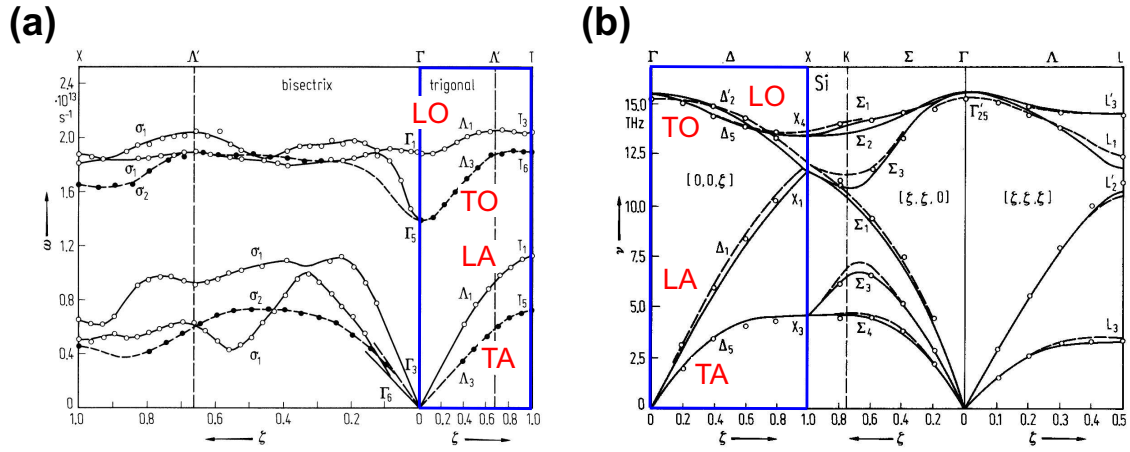
#### 5.2.4. Beitrag der optischen Phononen zur Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit

Die optischen Phononen sind in den obigen Berechnungen nicht berücksichtigt worden, da sie nur in geringem Maße zum Energietransport über die Grenzfläche beitragen können. Für eine qualitative Begründung dieser Annahme werden die Phononen-Dispersionsrelationen von Bi und Si herangezogen, die in Abb. 5.9 dargestellt sind.

Aus Abb. 5.9(a) kann man entnehmen, dass die optischen Phononen entlang der [111]-Richtung in Bi Schwingungsfrequenzen im Bereich  $\omega = 1.4 \dots 2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  haben, während die optischen Moden in der [001]-Richtung von Si nach Abb. 5.9(b) Frequenzen von  $\omega = 2\pi\nu = 7.4 \dots 9.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  aufweisen. Die Schwingungsfrequenzen der optischen Moden in Si sind somit etwa um einen Faktor 5 höher als die im Bi. Vor allem überlappen die beiden Frequenzintervalle nicht, so dass optische Phononen auf der einen Seite der Grenzfläche keine optische Mode gleicher Frequenz auf der anderen Seite anregen können.<sup>9</sup>

Zwischen den optischen Schwingungsmoden in Bi und den akustischen Moden in Si kann es im Hinblick auf den Überlapp der Bandstrukturen prinzipiell einen Energietransfer geben. Die Öffnungswinkel der kritischen Kegel sind dabei allerdings sehr klein, da die Schallgeschwindigkeiten der optischen Moden in Bi deutlich geringer sind als die Schallgeschwindigkeiten der akustischen Moden in Si. Insbesondere wird die Konversion

<sup>9</sup>Anharmonische Effekte, die mit einer Änderung der Phononenfrequenz verbunden sind, werden bei dieser Betrachtung ausgeschlossen.



**Abb. 5.9.:** Die Phononen-Dispersionsrelationen von (a) Bi und (b) Si aus [112]. Die Brillouin-Zone entlang der [111]-Richtung von Bi und entlang der [001]-Richtung von Si ist jeweils blau markiert.

von longitudinal polarisierten optischen (LO) Phononen in Bi in akustische Phononen in Si sehr ineffizient sein, da die Dispersionsrelation der LO-polarisierten Phononen in Abb. 5.9(a) nur marginal mit der Frequenz variiert, d.h. die Phononen haben nur sehr geringe Schallgeschwindigkeiten.

Anhand der Dispersionsrelation der transversal polarisierten optischen (TO) Phononen in Bi kann man abschätzen, dass ihre mittlere Gruppengeschwindigkeit etwa halb so groß ist wie die der transversalen akustischen (TA) Moden in Bi. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass gerade die langsamen Phononenmoden, deren Frequenz sich mit dem reduzierten Impulsvektor  $\zeta$  in Abb. 5.9 nur wenig ändert, einen besonders hohen Anteil zur Zustandsdichte  $D(\omega)$  beitragen. Sie werden daher einen größeren Einfluss haben als die TO-Phononen mit kleineren Impulsvektoren und größeren Gruppengeschwindigkeiten. Wenn man eine isotrope Verteilung der Phononen annimmt, kann der Anteil der Phononen innerhalb des kritischen Kegels zur Gesamtheit der Phononen rein geometrisch durch das Verhältnis der Oberflächen des Kugelsegments mit dem Öffnungswinkel  $\theta_c$  und der gesamten Kugeloberfläche abgeschätzt werden. Für kleine Winkel ist dieser Anteil proportional zu  $\sin^2 \theta_c \propto v_{\text{TO,Bi}}^2$ . Außerdem ist auch die Rate, mit der TO-polarisierte Phononen auf die Bi/Si-Grenzfläche auftreffen, proportional zu  $v_{\text{TO,Bi}}$ , so dass ihre Schallgeschwindigkeit mit  $v_{\text{TO,Bi}}^3$  in den Energieübertrag eingeht. Selbst wenn man die Transmissionswahrscheinlichkeit für die Phononen innerhalb des kritischen Kegels mit 100 % nach oben abschätzt, wird der Beitrag der TO-Phononen zum Energietransport über die Grenzfläche aufgrund des starken Einfluss der geringen Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{TO,Bi}}$  nur sehr klein sein.

Insgesamt kann man schließen, dass der Energietransport über die Grenzfläche im Wesentlichen durch die akustischen Schwingungsmoden im Bi getragen wird. Der größte Teil der Energie, die zunächst in den optischen Schwingungsmoden des Bi-Films gespeichert ist, kann nur durch Kopplung zwischen den optischen und akustischen Moden in Bi über



die Grenzfläche transmittiert werden.

### 5.2.5. Energietransport durch angeregte Ladungsträger

In den vorhergehenden Kapiteln wurde stets implizit angenommen, dass die gemessene Oberflächentemperatur der Temperatur des Bi-Films an der Grenzfläche entspricht, d.h. dass der ganze Film eine homogene Temperaturverteilung aufweist. In diesem Abschnitt wird diese Annahme näher begründet, außerdem wird der Energietransport durch Elektronen und Löcher aus dem Bi-Films ins Si-Substrat erörtert.

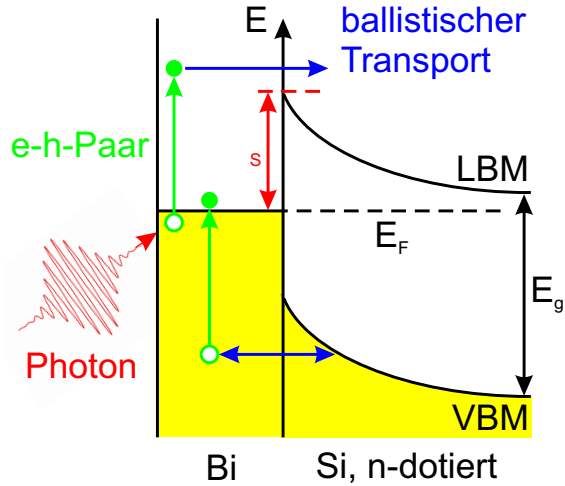
Beim Auftreffen des Laser-Pump-Pulses auf die Oberfläche des Bi-Filmes werden 90 % der Intensität reflektiert (s. Tab. 4.4). Da die Eindringtiefe von Licht mit 800 nm Wellenlänge in Bi 16.7 nm dem Dreifachen der Bi-Schichtdicke von 5.5 nm entspricht, kann man bereits bei der optischen Anregung des Elektronensystems annähernde Homogenität annehmen.

Mit Hilfe von zeitaufgelösten *Pump-Probe*-Elektronenspektroskopie-Messungen konnten *B. Krenzer* und *M. Aeschlimann* die Zeitkonstante bestimmen, mit der die optisch angeregten Elektron-Loch-Paare durch Wechselwirkungen mit anderen Ladungsträgern thermalisieren. Die Relaxationszeit beträgt etwa  $\tau = 50$  fs, allerdings ist dieser Messwert mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet [84]. Die Zeitkonstante ist damit deutlich größer als die typischen Lebensdauern angeregter Ladungsträger in anderen Metallen (z.B. Ag, Co, Ni, Fe), die bei Anregungsenergien von  $E > 1.5$  eV nur wenige fs beträgt [119]. Die Ursache für die lange Relaxationszeit wurde bislang nicht weiter untersucht.

Die Strecke  $l$ , die die Ladungsträger ohne einen inelastischen Stoßprozess zurückgelegt, kann man durch  $l = v\tau$  abschätzen. Die Geschwindigkeit  $v$  wird analog zur *Fermi-Geschwindigkeit*  $v_F$  aus der *Fermi-Energie*  $E_F$  und der Anregung  $E_{\text{ex}}$  über das Fermi-Niveau berechnet, wobei man die Elektronen durch eine effektive Masse  $m^*$  charakterisiert, die die Krümmung des Leitungsbandes widerspiegelt [4]:

$$v = \sqrt{\frac{2(E_{\text{ex}} + E_F)}{m^*}} \quad (5.47)$$

Bi ist weit davon entfernt, ein isotropes Medium zu sein, daher ist es schwierig, für Bi eine isotrope effektive Masse anzugeben. Im Folgenden wird die effektive Masse parallel zur [111]-Richtung des Bi-Films,  $m_{\text{Bi}[111],e}^* = 0.003 m_e$ , verwendet [79, 80]. Für die Anregung  $E_{\text{ex}}$  wird die Hälfte der Photonenenergie  $h\nu = 1.55$  eV angenommen, womit man als Ergebnis  $v \approx 9.5 \times 10^6$  m/s erhält. Dieser Wert muss als obere Grenze betrachtet werden, da die effektive Masse für andere Kristallrichtungen in Bi einen deutlich höheren Wert hat. Die freie Weglänge der Elektronen, die sich aus der berechneten Geschwindigkeit ergibt, ist mit  $l = v\tau = 475$  nm erheblich größer als die Dicke des untersuchten Bi-Filmes ( $475 \text{ nm} \approx 86 \times 5.5 \text{ nm}$ ), d.h. nahezu alle optisch angeregten Ladungsträger werden die Bi/Si-Grenzfläche erreichen, ohne einen inelastischen Stoß zu erleiden. Dies setzt allerdings voraus, dass die Elektronen, die sich von der Grenzfläche weg bewegen, an der Oberfläche des Bi-Filmes elastisch gestreut werden. Im Folgenden wird darüber hinaus angenommen, dass die Elektronen an der Oberfläche spiegelnd reflektiert werden. Diese Annahmen sind wegen der hohen epitaktischen Qualität der Grenzfläche und der Oberfläche durchaus plausibel.



**Abb. 5.10.:** Die Schottky-Barriere im Bandschema. Elektronen, die durch optische Anregung weit genug über das Fermi-Niveau angeregt worden sind, können die Barriere  $\Phi_S$  überqueren werden ballistisch ins Si-Substrat transportiert. Die Barriere für angeregte Löcher ist deutlich höher, so dass diese im Bi-Film gefangen bleiben.

Wenn die Elektronen auf die Grenzfläche treffen, müssen sie die *Schottky-Barriere* zwischen dem Bi-Film und dem Si-Substrat überqueren, um ins Si zu gelangen. Eine solche Barriere entsteht bei Metall-Halbleiter-Kontakten aufgrund der unterschiedlichen Lagen der Fermi-Niveaus der isolierten Materialien [4, 141]. In Abb. 5.10 ist der hier vorliegende Fall skizziert: ein Metallfilm (Bi) auf einem n-dotierten Si-Substrat. Das Fermi-Niveau ist im Si durch die n-Dotierung aus der Mitte der Bandlücke, deren Breite mit  $E_g$  bezeichnet worden ist, in Richtung der Leitungsband-Unterkante (LBM) verschoben worden. Bringt man das Metall und den Halbleiter in Kontakt, fließen so lange Elektronen von dem Material mit der höheren in das Material mit der niedrigeren Fermi-Energie, bis sich auf beiden Seiten der Grenzfläche dasselbe Fermi-Niveau eingestellt hat. Im Fall von Bi und n-dotiertem Si bedeutet das, dass Elektronen aus dem Si in den Bi-Film fließen, wobei das Si-Substrat nahe der Grenzfläche an Ladungsträgern verarmt und eine positive Raumladungszone entsteht. Die aus dem elektrischen Potential resultierende Bandverbiegung hat einen parabolischen Verlauf und nimmt in Richtung des Si-Kristalls kontinuierlich ab. An der Grenzfläche entsteht eine Potentialstufe der Höhe  $\Phi_S$  zwischen dem Fermi-Niveau des Bi-Films und der Leitungsband-Unterkante des Si-Substrates. Bei einem n-dotierten Halbleiter wird die Höhe der Stufe bestimmt durch die Differenz der Austrittsarbeit  $\Phi_m$  des Metall-Filmes und der Elektronenaffinität  $\chi = E_{\text{vac}} - E_{\text{LBM}}$  des Halbleiters, die durch den Abstand des Vakuumniveaus von der Leitungsbandunterkante definiert ist [7]. Die Barrierenhöhe hängt somit nicht von der Dotieratomdichte ab, so dass publizierte Ergebnisse zur Höhe der Schottky-Barriere an der Bi(111)/Si(001)-Grenzfläche auf die hier betrachtete Probe übertragen werden können.

*Bannani et al.* geben für 3-5 nm dicke Bi-Filme auf n-dotierten Si(001)-Substraten eine Barrierenhöhe von  $\Phi_S = 0.58 \pm 0.04$  eV an [9]. Die Filme wurden bei 130 K deponiert, anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur aufgewärmt, um den Bi-Film auszuheilen. Die Schottky-Barriere wurde in diesem Experiment mit einer STM-basierten Methode (*Ballistic Electron Emission Microscopy*, BEEM) lokal an vielen verschiedenen Punkten auf der Probe gemessen. Dabei fand man, dass die Barrierenhöhe lateral kaum variiert. *Hricovini et al.* haben mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen

an Bi-Filmen, die nach der Deposition auf n-dotiertem Si(001) ebenfalls thermisch ausgeheilt wurden, eine Barrierenhöhe von  $\Phi_S = 0.67$  eV gemessen [86]. Für die weiteren Berechnungen wird für  $\Phi_S$  der Wert 0.6 eV angenommen.

Nun soll eine grobe Abschätzung der mittleren Transmissionswahrscheinlichkeit, mit der die optisch angeregten Ladungsträger über die Schottky-Barriere hinweg ins Si-Substrat gelangen können, durchgeführt werden. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein einzelnes Elektron hängt dabei von dessen Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  über das Fermi-Niveau und vom Einfallswinkel  $\theta$  auf die Grenzfläche ab.<sup>10</sup> Beschreibt man die Elektronen als ebene Wellen mit Wellenvektor  $\vec{k} = (\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ , bleibt die Komponente  $\vec{k}_{\parallel}$  parallel zur Grenzfläche beim Überqueren der Grenzfläche aus Symmetriegründen erhalten. Die Senkrechtkomponente  $k_{\perp}$  dagegen ändert sich infolge des Potentialsprungs derart, dass der Beitrag der Impulskomponente senkrecht zur Grenzfläche zur kinetischen Energie des Elektrons um den Betrag  $\Phi_S$  vermindert wird. Der einfachste Ansatz, die mittlere Transmissionswahrscheinlichkeit abzuschätzen, besteht darin, Tunnelprozesse durch die Schottky-Barriere außer Acht zu lassen. In diesem Fall können nur solche Elektronen die Potentialstufe überwinden, für die  $E_{\perp} := E_{\text{ex}} \cos \theta > \Phi_S$  ist. Dies führt dazu, dass – analog zum kritischen Kegel für die Transmission von Phononen über die Grenzfläche – auch für die angeregten Elektronen ein kritischer Winkel  $\theta_c(E_{\text{ex}})$  existiert, der gegeben ist durch

$$\cos \theta_c(E_{\text{ex}}) = \frac{\Phi_S}{E_{\text{ex}}} \quad (5.48)$$

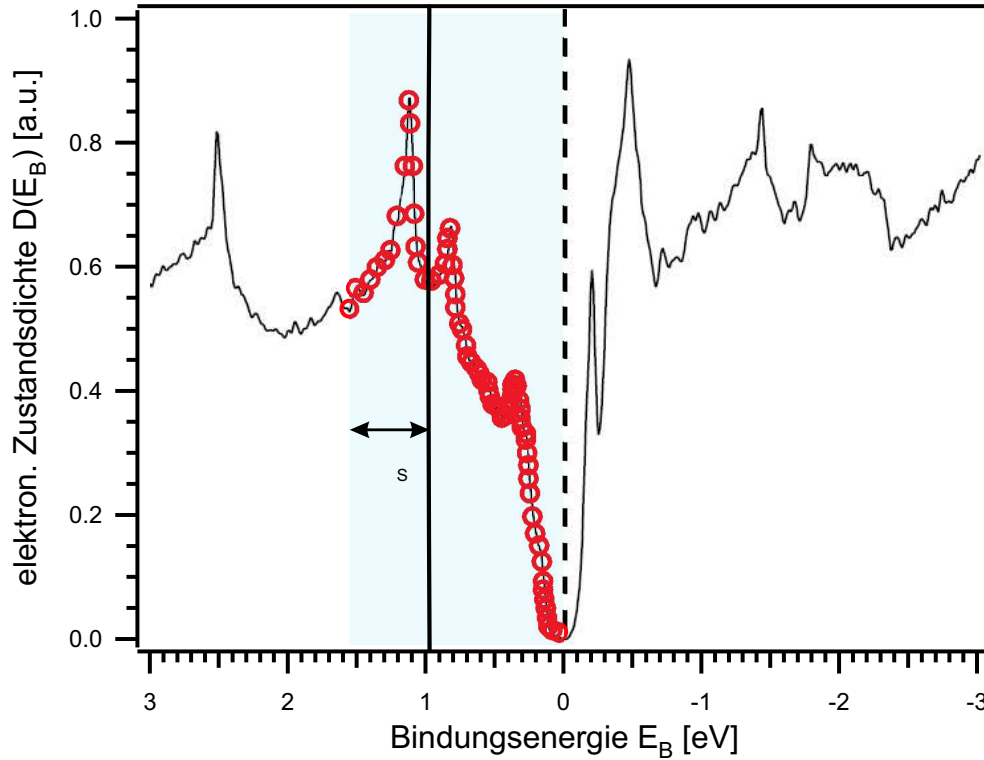
Nur Elektronen, die innerhalb dieses Kegels auf die Grenzfläche treffen, können die Barriere überwinden. Insbesondere können Elektronen, deren Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  kleiner als die Schottky-Barrierenhöhe  $\Phi_S$  ist, die Grenzfläche in diesem Modell nicht überwinden. Zusätzlich wird nun angenommen, dass die Anregung isotrop erfolgt, d.h. dass Elektronen mit Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen bewegen. Die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein solches Elektron kann dann aus dem Verhältnis der Oberfläche eines Kugelausschnittes mit Öffnungswinkel  $\theta_c$  zur gesamten Kugeloberfläche berechnet werden. Erstere ist gegeben durch

$$A(\theta_c) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_c} d\theta \sin \theta = 2\pi(1 - \cos \theta_c) = 2\pi \left(1 - \frac{\Phi_S}{E_{\text{ex}}}\right) \quad (5.49)$$

Da angenommen wird, dass die angeregten Elektronen spiegelnd an der Oberfläche reflektiert werden, müssen auch die Elektronen, die sich innerhalb eines kritischen Kegels mit gleichem Öffnungswinkel von der Grenzfläche wegbewegen, zu den transmittierten Elektronen gezählt werden. Nach der Reflexion an der Oberfläche werden sie sich noch immer innerhalb des kritischen Kegels befinden, sich dann aber auf die Grenzfläche zu bewegen und über diese hinweg transmittiert werden. Man bekommt damit als Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen mit Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  oberhalb des Fermi-Niveaus

$$T(E_{\text{ex}}) = \begin{cases} \frac{2 \times 2\pi \left(1 - \frac{\Phi_S}{E_{\text{ex}}}\right)}{4\pi} = 1 - \frac{\Phi_S}{E_{\text{ex}}} & \text{für } E_{\text{ex}} > \Phi_S \\ 0 & \text{für } E_{\text{ex}} \leq \Phi_S \end{cases} \quad (5.50)$$

<sup>10</sup>Der Einfallswinkel wird von der Grenzflächennormale ausgehend gemessen, d.h. ein senkrecht auf die Grenzfläche auftreffendes Elektron hat einen Einfallswinkel  $\theta = 0^\circ$ .



**Abb. 5.11.:** Die elektronische Zustandsdichte in Bi-Volumenmaterial nach *Hofmann* [79, 80]. Der blau unterlegte Bereich kennzeichnet die Elektronen-Zustände, die durch Absorption eines Photons über die Fermi-Energie gehoben werden können. Die Elektronen links von der durchgezogenen Linie haben nach der Anregung nicht genügend Energie, um die Schottky-Barriere zu überwinden und bleiben im Film gefangen.

Durch die optische Anregung werden Elektronen bis zu einer maximalen Bindungsenergie  $E_b = h\nu = 1.55$  eV über das Fermi-Niveau angeregt. Die Bindungsenergie  $E_b = E_F - E$  und die Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  sind dabei verknüpft durch  $E_{\text{ex}} = h\nu - E_b$ . Um eine mittlere Transmissionswahrscheinlichkeit für *alle* angeregten Elektronen zu bestimmen, muss das Resultat aus Gl. 5.50 daher noch über alle auftretenden Anregungsenergien gemittelt werden. Dazu wird der Einfachheit halber angenommen, dass die Elektronen aus allen Zuständen mit Bindungsenergien im Bereich  $E_b = 0 \dots 1.55$  eV mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Zu jeder Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  wird die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T(E_{\text{ex}})$  bestimmt und mit der Zustandsdichte der besetzten Zustände gewichtet.<sup>11</sup> Die Daten für die in Abb. 5.11 dargestellte elektronische Zustandsdichte  $D(E_b)$  von Bi wurden von *Hofmann* berechnet und in [79, 80] veröffent-

<sup>11</sup>Die *Fermi-Dirac*-Verteilung wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, da die Breite der Stufe der Ausgangstemperatur von 80 K nur etwa  $\Delta E = 4k_B T \approx 28$  meV beträgt. Im Vergleich zur Photonenenergie von 1.55 eV ist dies vernachlässigbar, und die Verteilung kann praktisch als Stufenfunktion betrachtet werden. Die Zustandsdichte der Endzustände wird hier ebenfalls nicht berücksichtigt.

licht. Die durchgezogene Linie stammt aus der publizierten Abbildung, die roten Kreise markieren Datenpunkte, die aus dieser Grafik abgelesen wurden. Anhand dieser Daten wurde die Transmission  $T(E_{\text{ex}})$  folgendermaßen mit der Zustandsdichte gewichtet:

$$T_{\text{avg}} = \frac{\int_0^{h\nu} dE_{\text{ex}} T(E_{\text{ex}}) D(h\nu - E_{\text{ex}})}{\int_0^{h\nu} dE_{\text{ex}} D(h\nu - E_{\text{ex}})} = \frac{\int_{\Phi_S}^{h\nu} dE_{\text{ex}} T(E_{\text{ex}}) D(h\nu - E_{\text{ex}})}{\int_0^{h\nu} dE_{\text{ex}} D(h\nu - E_{\text{ex}})} \quad (5.51)$$

Der Integrationsbereich des Integrals im Zähler kann verkleinert werden, da  $T(E_{\text{ex}}) = 0$  für  $E_{\text{ex}} < \Phi_S$ . Mit den Daten für die Zustandsdichte aus Abb. 5.11 erhält man

$$T_{\text{avg}} = 15.9 \% \quad (5.52)$$

Im folgenden Abschnitt wird ein Versuch unternommen, diese bislang recht grobe Abschätzung der Transmissionswahrscheinlichkeit zu verbessern, indem die Annahme, dass die Elektronen innerhalb des kritischen Kegels die Grenzfläche mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 % überqueren können, durch ein detaillierteres Modell ersetzt wird.

In der einschlägigen Literatur zur Transmission angeregter Ladungsträger über eine Schottky-Barriere wird häufig die Streuung an einer abrupten Potentialstufe der Höhe  $\Phi_S$  als Modell verwendet [141]. Die Bestimmung der Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$ , die sich aus diesem Ansatz ergibt, ist in vielen Lehrbüchern der Quantenmechanik zu finden, z.B. in [131]. Auch in diesem Fall werden die Elektronen als ebene Wellen beschrieben, und die Komponente  $\vec{k}_{\parallel}$  des Wellenvektors parallel zur Grenzfläche bleibt bei der Transmission erhalten. Der Transmissionskoeffizient  $T$  kann aus den Senkrechtkomponenten  $k_{\perp,m}$  und  $k_{\perp,s}$  des Wellenvektors im Metall und im Halbleiter berechnet werden:

$$T = \begin{cases} \frac{4k_{\perp,m}k_{\perp,s}}{(k_{\perp,m}+k_{\perp,s})^2} & \text{für } E_{\text{ex}} > \Phi_S \text{ und } k_{\parallel} < \sqrt{\frac{2m_s(E_{\text{ex}}-\Phi_s)}{\hbar^2}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.53)$$

mit

$$k_{\perp,m} = \sqrt{\frac{2m_m^*(E_{\text{ex}} + E_F)}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2} \quad (5.54)$$

$$k_{\perp,s} = \sqrt{\frac{2m_s^*(E_{\text{ex}} - \Phi_s)}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2} \quad (5.55)$$

$m_m^*$  und  $m_s^*$  bezeichnen die *effektiven Massen* der Ladungsträger im Metall und im Halbleiter. Die effektive Masse spiegelt die Krümmung der elektronischen Bänder wieder [106]. Sie wird durch eine Analogie zur Dispersionsrelation  $E = (\hbar/2m_e) k^2$  eines freien Elektrons, in der die Krümmung  $d^2E/dk^2 = \hbar/m_e$  durch die Elektronenmasse  $m_e$  bestimmt wird, definiert: In einem Festkörper kann die Dispersionsrelation  $E(\vec{k})$  eines elektronischen Bandes in der Nähe eines Minimums oder Maximums durch einen parabelförmigen Verlauf approximiert werden. Die effektive Masse  $m^*$  der Ladungsträger wird nach

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (5.56)$$

aus der Krümmung dieser Parabel abgeleitet.<sup>12</sup>

Das wesentliche Problem bei der Auswertung der Transmissionswahrscheinlichkeit nach Gl. 5.53 besteht in der Auswahl geeigneter Werte für die effektiven Massen von Bi und Si, da bei der Streuung an der Potentialstufe von quasi-freien Elektronen mit einer richtungsunabhängigen Masse ausgeht. Die elektronischen Strukturen von Bi und Si sind dagegen aufgrund der stark gerichteten Bindungen in den jeweiligen Kristallgittern weit davon entfernt, isotrop zu sein. Um den Aufwand für die folgende Abschätzung zu begrenzen, werden die effektiven Massen für Elektronen mit Wellenvektoren entlang der [111]-Richtung von Bi und entlang der [001]-Richtung von Si verwendet. Ohnehin werden Elektronen mit diesen Ausbreitungsrichtungen senkrecht zur Bi/Si-Grenzfläche den größten Anteil zum Ladungsträgertransport über die Grenzfläche beitragen. In Si existieren muss man in der [001]-Richtung drei Bänder berücksichtigen, von denen eines durch eine „longitudinale effektive Masse“  $m_{\text{Si},l}^* = 0.98 m_e$  und die beiden anderen durch eine „transversale effektive Masse“  $m_{\text{Si},t}^* = 0.19 m_e$  charakterisiert sind [189]. Für die weiteren Berechnungen wird der geometrische Mittelwert  $m_{\text{Si}}^* = (m_{\text{Si},l}^* (m_{\text{Si},t}^*)^2)^{1/3} = 0.328 m_e$  benutzt. Die effektive Masse der Elektronen in Bi beträgt entlang der [111]-Richtung nur  $m_{\text{Bi}}^* = 0.003 m_e$  [79, 80]. Außerdem wird für die Berechnung von  $k_{\perp,m}$  die Fermi-Energie der Elektronen im Bi, gemessen von der Unterkante des Leitungsbandes benötigt. Sie ist jedoch mit  $E_F = 27.2 \text{ meV}$  erheblich geringer als die Photonenenergie  $h\nu = 1.55 \text{ eV}$  und bewirkt nur eine geringfügige Änderung von  $k_{\perp,m}$  [79, 80].

Setzt man die Senkrechtkomponenten der Wellenvektoren in Gl. 5.53 ein, kann man die Transmissionsrate als Funktion des bereits eingeführten Einfallswinkels  $\theta$  angeben, indem man  $k_{\parallel} = k_m \sin \theta$  verwendet. Damit erhält man nach einigen Umformungen die winkelabhängige Transmission

$$T(\theta, E_{\text{ex}}) = \frac{4 \cos \theta \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta}}{\left( \cos \theta + \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta} \right)^2} \quad (5.57)$$

mit

$$K(E_{\text{ex}}) = \frac{m_{\text{Si}}^*}{m_{\text{Bi}}^*} \frac{E_{\text{ex}} - \Phi_S}{E_{\text{ex}} + E_F} \quad (5.58)$$

Die Einschränkungen in Gl. 5.53 spiegeln dieselben Annahmen wieder, die schon in der ersten Abschätzung verwendet wurden: prinzipiell können nur Elektronen mit einer Anregungsenergie  $E_{\text{ex}} > \Phi_S$  die Schottky-Barriere überqueren, und für diese Elektronen gilt zusätzlich die Einschränkung, dass sie sich innerhalb des kritischen Kegels mit Öffnungswinkel  $\theta_c = \arccos(\Phi_S/(h\nu))$  befinden müssen. Da im ersten Ansatz für diese Elektronen eine Transmissionswahrscheinlichkeit von 1 angenommen wurde, d.h. alle Elektronen innerhalb des kritischen Kegels können die Barriere überqueren, wird die Anwendung von Gl. 5.53 zu einer Verringerung der gemittelten Transmissionswahrscheinlichkeit führen, da  $T(\theta, E_{\text{ex}}) \leq 1$  ist. Durch eine Integration über den Einfallswinkel  $\theta$  kann nun zu jeder

---

<sup>12</sup>Abweichend von dieser Definition ist die effektive Masse in Wahrheit kein Skalar, sondern sie hängt von der Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  ab. Prinzipiell müsste die Definition also eine Richtungsableitung enthalten.

Anregungsenergie  $E_{\text{ex}}$  der gemittelte Transmissionskoeffizient  $T(E_{\text{ex}})$  berechnet werden:

$$T(E_{\text{ex}}) = \frac{1}{4\pi} \times 2 \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_c} d\theta \sin \theta \frac{4 \cos \theta \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta}}{\left( \cos \theta + \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta} \right)^2} \quad (5.59)$$

$$= \int_0^{\theta_c} d\theta \sin \theta \frac{4 \cos \theta \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta}}{\left( \cos \theta + \sqrt{K(E_{\text{ex}}) - \sin^2 \theta} \right)^2} \quad (5.60)$$

$E_{\text{ex}}$ [eV]	Stufenmodell	geometrischer Ansatz
0.65	$T = 0.059$	$T = 0.077$
1.0	$T = 0.155$	$T = 0.4$
1.2	$T = 0.169$	$T = 0.5$
1.55	$T = 0.177$	$T = 0.613$

**Tab. 5.3.:** Vergleich der beiden Modelle zur Transmission über die Schottky-Barriere: Streuung an einer Potentialstufe vs. geometrischer Ansatz

Dieses Integral wurde exemplarisch für einige Anregungsenergien  $E_{\text{ex}}$  ausgewertet und mit dem Ergebnis des ersten, rein geometrischen Ansatzes verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Statt das Integral für alle Anregungsenergien  $E_{\text{ex}}$  und alle kritischen Winkel  $\theta_c(E_{\text{ex}})$  auszuwerten und das Resultat mit der Zustandsdichte in Abb. 5.11 zu gewichten, wurden die Verhältnisse der Transmissionskoeffizienten in Tab. 5.3 durch ein Potenzgesetz beschrieben. Anhand dieses Potenzgesetzes wurde wiederum ein Mittelwert über alle Anregungsenergien  $E_{\text{ex}}$  gebildet. Danach liefert das Stufenmodell bei Mittelung über alle Anregungsenergien  $E_{\text{ex}} = 0.6 \dots 1.55$  eV eine Transmissionswahrscheinlichkeit, die nur etwa 43 % des Wertes beträgt, die der rein geometrische Ansatz voraussagt. Man erhält eine genauere Abschätzung für die mittlere Transmissionswahrscheinlichkeit für alle Elektronen, wenn man das Resultat des geometrischen Ansatzes, in dem die elektronische Zustandsdichte berücksichtigt wurde, entsprechend korrigiert:

$$\boxed{T_{\text{avg}} \approx 0.159 \times 0.43 = 7 \%} \quad (5.61)$$

Prinzipiell müsste man nun noch eine ähnliche Diskussion über den Beitrag der angeregten Löcher zum Energietransport über die Grenzfläche führen. Anhand von Abb. 5.10 kann aber auch ohne weitere Rechnung erklärt werden, warum der Anteil der transmittierten Löcher noch geringer ist als der der Elektronen. In Abb. 5.10 sind zwei Elektron-Loch-Paare („e-h-Paar“) angedeutet, deren Abstände auf der Energieachse derselben Photonen-Energie entsprechen. Während beim linken e-h-Paar das Elektron eine maximale Anregungsenergie bezüglich der Schottky-Barriere hat, ist das rechte e-h-Paar so dargestellt, dass das Loch die maximal mögliche Anregungsenergie hat, d.h. das dazu gehörende Elektron ist nur knapp über das Fermi-Niveau angeregt. Das angeregte Elektron des linken e-h-Paares hat genügend Energie, um die Schottky-Barriere zu überwinden. Das

angeregte Loch des rechten e-h-Paares dagegen läuft, wie durch den blauen Pfeil angedeutet, gegen die Valenzband-Oberkante (VBM) des Si-Substrates und wird dort reflektiert. Das Loch kann daher nicht ins Si transmittiert werden. Diese Asymmetrie der Transmissionswahrscheinlichkeiten ist auf die unterschiedlichen Barrierenhöhen für Elektronen und Löcher zurückzuführen. Da das Fermi-Niveau nahe der Leitungsband-Unterkante des Si-Substrates liegt, ist die Barriere für die Löcher ( $= E_F - E_{\text{VBM}} \approx E_g = 1.12 \text{ eV}$ ) höher als die für die Elektronen ( $= \Phi_S = 0.6 \text{ eV}$ ).<sup>13</sup> Verglichen mit den Elektronen wird also ein erheblich größerer Anteil der angeregten Löcher im Bi-Film gefangen bleiben.

Aus der Summe der oben genannten Betrachtungen kann folgendes Résumé gezogen werden: nach der nur leicht inhomogenen optischen Anregung des Elektronensystems thermalisieren die Ladungsträger untereinander auf einer Zeitskala von etwa 50 fs. Aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit laufen sie vor der Thermalisierung viele Male zwischen Oberfläche und Grenzfläche hin und her, ohne inelastisch gestreut zu werden. Bei jedem Umlauf kann nur ein geringer Anteil (wenige %) der angeregten Ladungsträger die Schottky-Barriere überwinden und den Bi-Film verlassen. Durch die Transmission über die Grenzfläche hinweg verarmt der kritische Kegel zunehmend an Ladungsträgern, so dass nach einem weiteren Umlauf noch weniger Elektronen zur Verfügung stehen, die den Film prinzipiell verlassen könnten. Dies führt zu einer weiteren Verlangsamung des elektronischen Energietransportes und kann nur durch Streuung von Elektronen außerhalb des kritischen Kegels in den Kegel hinein kompensiert werden. Bei diesen Streuprozessen kann es sich um quasi-elastische Elektron-Phonon-Streuung oder um Elektron-Elektron-Streuung handeln, bei der im Allgemeinen auch ein Energieübertrag stattfindet, der zur Thermalisierung des Elektronensystems beiträgt. Wegen der großen Weglänge, die die Elektronen innerhalb der Relaxationszeit von 50 fs zurücklegen können, wird die Thermalisierung der Ladungsträger homogen über den gesamten Bi-Film verteilt ablaufen. Dabei verschiebt sich der Schwerepunkt der Anregungsenergien zu geringeren Werten, so dass der elektronische Energietransport über die Grenzfläche noch ineffizienter wird. Letztlich heizen die Ladungsträger, die die Schottky-Barriere nicht überqueren konnten, durch Elektron-Phonon-Kopplung das Phononensystem des Bi-Films homogen auf.<sup>14</sup>

### 5.2.6. Transiente Änderung des Reflexprofils

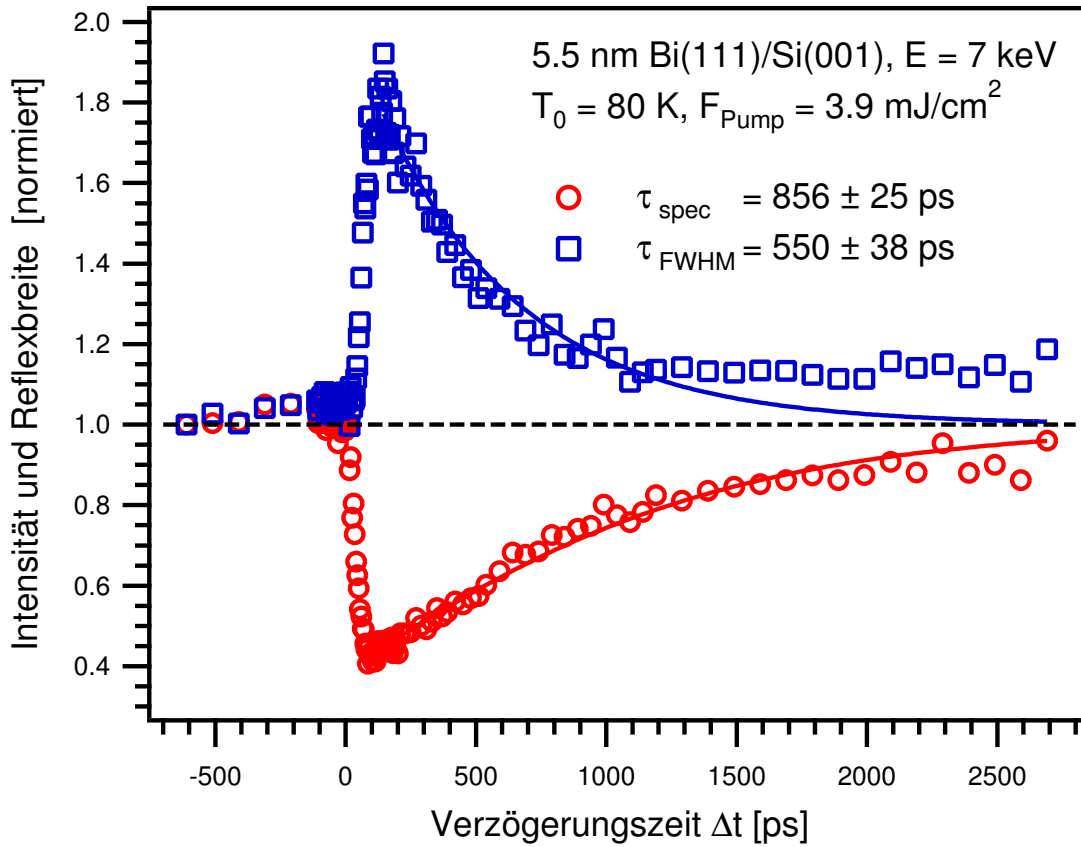
In Kap. 4.2.3 wurde demonstriert, dass die Reflexbreite entlang des nullten Laue-Kreises in einem statischen RHEED-Experiment mit steigender Proben temperatur linear zunimmt (vgl. Abb. 4.17). Damit liegt die Frage nahe, ob der Zusammenhang zwischen

---

<sup>13</sup>Die Größe der Bandlücke und der Schottky-Barriere sind in Abb. 5.10 maßstabsgetreu eingezeichnet, die Lage des Fermi-Niveaus ist dagegen willkürlich gewählt. Die Photonen-Energie in der Skizze, d.h. der vertikale Abstand von Elektron und Loch, ist geringer als 1.55 eV, um die hier vorgebrachte Argumentation besser zu verdeutlichen.

<sup>14</sup>„Homogen“ bezieht sich hier nur auf die Richtung senkrecht zur Grenzfläche. Die laterale Begrenzung des angeregten Volumens kann hier vernachlässigt werden, da der Durchmesser des Laser-Pumpimpulses um 5-6 Größenordnungen größer ist als die Bi-Filmstärke. Bei diesen Schlussfolgerungen wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche und die Grenzfläche keinen Einfluss auf die Thermalisierung des Elektronensystems und auf die Elektron-Phonon-Kopplung haben.





**Abb. 5.12.:** Die transiente Reflexbreite und -intensität entwickeln sich qualitativ spiegelbildlich zueinander. Nachdem die beiden Kurven sich aufgrund der raschen Aufheizung durch den Laser-Pumppuls bei  $\Delta t \approx 0$  sprunghaft geändert haben, kann die Reflexbreite in der hochauflösenden Richtung für  $\Delta t < 1000$  ps durch eine exponentielle Abnahme mit Zeitkonstante  $\tau_{\text{FWHM}} = 550 \pm 38$  ps beschrieben werden. Die Zeitkonstante, die sich aus der Approximation der transienten Intensität durch Gl. 5.63 ergibt, beträgt dagegen  $\tau_{\text{spec}} = 856 \pm 25$  ps. Man erkennt, dass beide Datensätze bei  $\Delta t > 1500$  ps von der jeweiligen Ausgleichsgeraden abweichen.

Reflexintensität und Reflexbreite auf der ps-Zeitskala derselbe ist wie im statischen Experiment. Dies wäre zu erwarten, falls sich das Phononensystem zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet. Da im AMM- und DMM-Modell das Vorliegen eines thermischen Gleichgewichtes eine Grundannahme bildet, würde eine Inkonsistenz der beobachteten Entwicklungen von Reflexbreite und -intensität auf eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht hinweisen, die das Verwerfen oder zumindest eine Ergänzung von AMM und DMM erforderlich machen würde.

In Abb. 5.12 ist die zeitliche Entwicklung der Intensität und der Halbwertsbreite des Spiegelreflexes in der hochauflösenden Richtung der RHEED-Streugeometrie dargestellt. Das *Pump-Probe*-Experiment wurde, genau wie die in Abb. 5.2 vorgestellten Messungen, an einem auf etwa 80 K gekühlten, 5.5 nm dicken Bi-Film auf einem Si(001)-Substrat

durchgeführt.<sup>15</sup> Die Fluenz des Laser-Pumpimpulses war dabei mit  $3.9 \text{ mJ/cm}^2$  geringfügig höher als bei der zuvor gezeigten Messung. Die Datensätze sind zur leichteren Vergleichbarkeit auf den jeweiligen Wert bei  $\Delta t \approx -600 \text{ ps}$  normiert worden. Beide Kurven entwickeln sich nach der Absorption des Pumpimpulses qualitativ spiegelbildlich zueinander. Während die Intensität nach der Absorption des Pumpimpulses in etwa  $100 \text{ ps}$  um mehr als  $60\%$  abnimmt und dann langsam wieder auf den Ausgangswert zurückgeht, nimmt die Breite des Spiegelreflexes in der gleichen Zeit stark zu und nähert sich danach ebenfalls wieder dem Ausgangswert. Beide Beobachtungen können durch die Auswirkungen der in Kap. 4.2.3 erläuterten thermisch-diffusen Streuung (*Debye-Waller-Effekt*) erklärt werden.

Da die Präparation und die Anregung der Probe mit den in Abb. 5.3 dargestellten Messungen vergleichbar waren, ist zu erwarten, dass die Oberflächentemperatur auch bei dem hier vorliegenden Experiment nach der Absorption des Pumpimpulses wieder exponentiell abnimmt. Tatsächlich kann die in Abb. 5.13 dargestellte Oberflächentemperatur, die nach Gl. 5.5 aus der transienten Intensität des Spiegelreflexes bestimmt wurde, durch eine Gleichung der Form

$$T(\Delta t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{\Delta t - t_0}{\tau}\right) \quad \text{für } \Delta t - t_0 \geq 0 \quad (5.62)$$

beschrieben werden.  $T_0$  gibt dabei die Basistemperatur der Probe an,  $\Delta T$  bezeichnet die Größe des Temperatursprungs bei  $\Delta t = 0$ ,  $\tau$  steht für die Zeitkonstante, die das exponentielle Abkühlen beschreibt, und  $t_0$  wird als zusätzlicher freier Parameter eingeführt, um bei der Approximation der Messdaten eine gewisse Variation bezüglich der Lage des Nullpunktes zuzulassen. Wird die Basistemperatur  $T_0$  bei der Approximation der Messdaten auf  $80 \text{ K}$  fixiert, ergibt sich eine Zeitkonstante  $\tau_{\text{spec}} = 836 \pm 24 \text{ ps}$ . Lässt man dagegen die Basistemperatur variabel, erhält man  $\tau_{\text{spec}} = 704 \pm 38 \text{ ps}$  und  $T_0 = 92 \pm 3 \text{ K}$ . Die beiden zugehörigen Ausgleichsgerade sind in Abb. 5.13 blau ( $T_0 = 80 \text{ K}$ ) bzw. grün ( $T_0$  variabel) eingezeichnet. Die grüne Kurve, die nicht wieder auf die ursprüngliche Basistemperatur von  $80 \text{ K}$  zurückkehrt, beschreibt die Daten offensichtlich besser als die blaue Kurve. Der Temperatursprung liegt in beiden Fällen im Bereich  $\Delta T = 180 \dots 185 \text{ K}$ . Zur Umrechnung der transienten Reflexintensität in die Oberflächentemperatur wurden die Ergebnisse aus Kap. 4.2.3 mit einem Einfallswinkel  $\alpha_{\text{in}} = 5^\circ$  verwendet.

Verbindet man die exponentiell abnehmenden Oberflächentemperatur nach Gl. 5.62 mit den Ergebnissen aus Kap. 4.2.3, können die folgenden Ausdrücke für die zeitliche Entwicklung von Halbwertsbreite und Intensität des Spiegelreflexes angegeben werden:

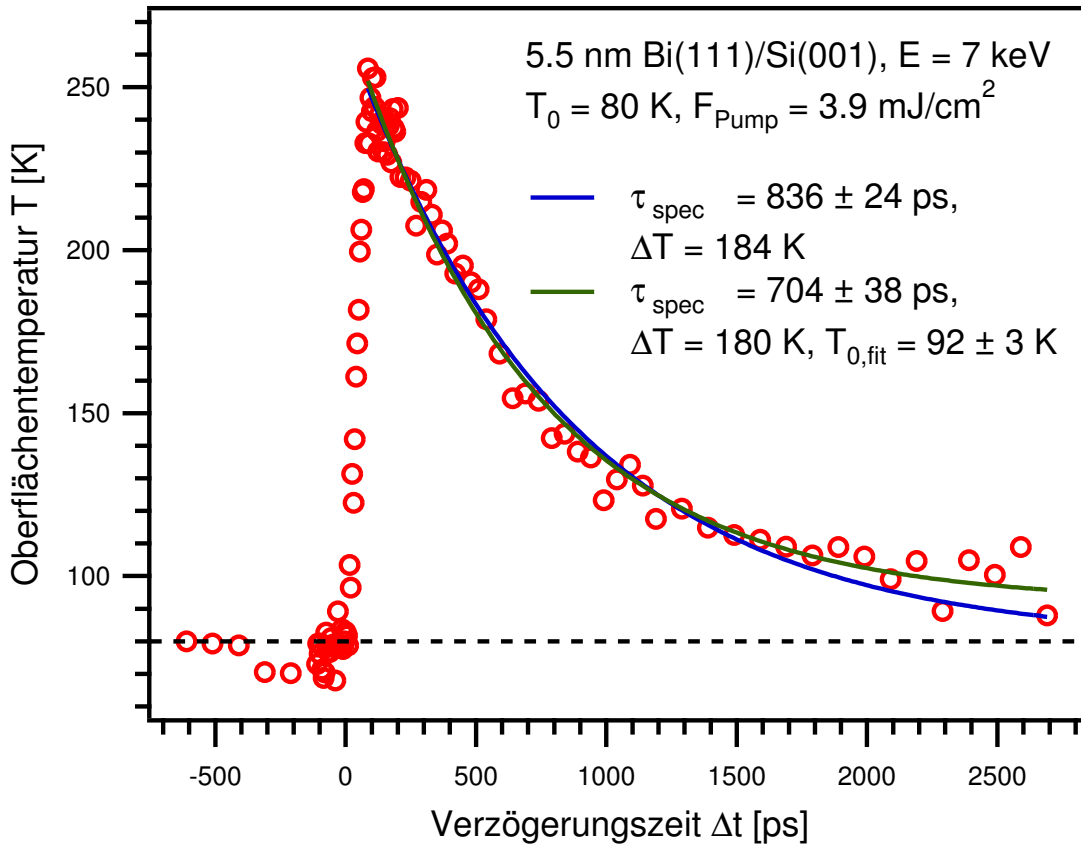
$$\frac{I(\Delta t)}{I_0} = \exp(-\beta(T - T_0)) = \exp\left(-\beta \Delta T \exp\left(-\frac{\Delta t - t_0}{\tau_{\text{spec}}}\right)\right) \quad \text{für } \Delta t - t_0 \geq 0 \quad (5.63)$$

mit dem in Gl. 4.15 eingeführten Parameter  $\beta$  und

$$\frac{\Delta K(\Delta t)}{\Delta K_0} = 1 + \frac{\gamma}{\Delta K_0}(T - T_0) = 1 + \frac{\gamma \Delta T}{\Delta K_0} \exp\left(-\frac{\Delta t - t_0}{\tau_{\text{FWHM}}}\right) \quad \text{für } \Delta t - t_0 \geq 0 \quad (5.64)$$

---

<sup>15</sup>Die deponierte Bi-Menge entsprach auch hier einer Schichtdicke von  $6 \text{ nm}$  Bi-Volumenmaterial. Nach den Ergebnissen aus Kap. 4.2.2 resultiert dies in einem Film der Dicke  $5.5 \pm 1 \text{ nm}$ .



**Abb. 5.13.:** Aus der transienten Intensität des Spiegelreflexes kann nach Gl. 5.5 die Oberflächentemperatur bestimmt werden. Die durchgezogene, blaue Linie gibt eine Approximation der Messdaten durch Gl. 5.62 wieder, wobei für die Basistemperatur der Wert  $T_0 = 80$  K erzwungen wurde. Die resultierende Zeitkonstante beträgt  $\tau_{\text{spec}} = 836 \pm 24$  ps. Lässt man die Basistemperatur frei (grüne Kurve), erhält man eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten mit  $\tau_{\text{spec}} = 704 \pm 38$  ps und  $T_0 = 92 \pm 3$  K. Der Temperatursprung nach Absorption des Laserpulses liegt in beiden Fällen im Bereich  $T_0 = 180 \dots 185$  K.

Dabei wurde der temperaturunabhängigen Untergrund  $A$  aus Gl. 4.15 vernachlässigt. Außerdem wird angenommen, dass die Halbwertsbreite des Spiegelreflexes mit wachsender Temperatur linear zunimmt (Steigung  $\gamma$ ), analog zu dem in Abb. 4.17 dargestellten Verlauf der Reflexbreite senkrecht zur hochauflösenden Richtung der RHEED-Streugeometrie.

Die rote, durchgezogene Linie in Abb. 5.12 gibt die Approximation der Reflexintensität gemäß Gl. 5.63 wieder, die blaue eine Approximation der Halbwertsbreite gemäß Gl. 5.64. Die Zeitkonstante  $\tau_{\text{spec}} = 856 \pm 25$  ps entspricht ungefähr dem Wert von  $836 \pm 25$  ps, der sich bei der Auswertung der Proben temperatur in Abb. 5.13 ergab, wenn die Basistemperatur  $T_0$  auf 80 K fixiert wurde. Die Entwicklung der Halbwertsbreite in der hochauflösenden Richtung der RHEED-Streugeometrie folgt nach der Absorption des Laser-Pumpimpulses in grober Näherung einer Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstan-

te  $\tau_{\text{FWHM}} = 550 \pm 38$  ps.<sup>16</sup> Man erkennt jedoch deutlich, dass die blaue Kurve den Verlauf der Datenpunkte bei Verzögerungszeiten  $\Delta t > 1000$  ps nicht mehr korrekt wiedergibt, und dass insbesondere die Halbwertsbreite nicht wieder auf den Ausgangswert bei  $\Delta t < 0$  zurückkehrt. Ein ähnlicher, jedoch weniger offensichtlicher Effekt tritt bei der Reflexintensität für Verzögerungszeiten  $\Delta t > 1500$  ps auf. Auch hier weichen die Datenpunkte vom erwarteten Verlauf ab. Dies ist in Abb. 5.13 anhand des Vergleiches der grünen und der blauen Kurven besser zu erkennen.

Die Abweichungen der Messdaten von den Approximationen durch Gl. 5.63 und Gl. 5.64, die für große Verzögerungszeiten  $\Delta t$  eine Rückkehr des Probenzustandes auf den Ausgangswert voraussetzen, ist vermutlich auf eine langsame Drift der Laser-Strahllage während der etwa dreieinhalb Stunden dauernden Messreihe zurückzuführen. In einem solchen Fall würde die Lage des Laserstrahls in der Elektronenkanone langsam von dem ursprünglich eingestellten Optimum abweichen, und die Intensität der Beugungsreflexe würde gegenüber dem Ausgangswert dauerhaft abnehmen. Letzteres würde wiederum bei einer Umrechnung der transienten Intensität in eine Oberflächentemperatur dem hier beobachteten Phänomen führen, dass die Temperatur anscheinend nicht wieder auf den ursprünglichen Basiswert  $T_0$  absinkt, der zu Beginn der Messreihe vorlag. Da die in Gl. 5.62 zugrunde gelegte Rückkehr der Probentemperatur auf den Wert  $T_0$  sich auch auf die beiden Ausdrücke Gl. 5.63 und Gl. 5.64 vererbt, können diese die Messdaten in einem solchen Fall nicht korrekt wiedergeben.<sup>17</sup>

Falls sich das Phononensystem tatsächlich zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet, sollten die Zeitkonstanten  $\tau_{\text{spec}}$  und  $\tau_{\text{FWHM}}$  identisch sein. Aufgrund der offensichtlich mißglückten Messung sind die Ergebnisse der Approximationen in Abb. 5.12 jedoch nicht belastbar genug, um aus der deutlichen Abweichung der Zeitkonstanten zu schließen, dass bei den Experimenten auf der ps-Zeitskala kein thermisches Gleichgewicht vorlag. Anhand der Daten, die für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stehen, kann diese Frage nicht eindeutig geklärt werden. In dem in Abb. 5.2 dargestellten Datensatz bei 7 keV Elektronenenergie kehrt die Intensität zwar wieder auf den Ausgangswert zurück, jedoch ist die Zunahme der Reflexbreite deutlich weniger ausgeprägt als bei den Daten in Abb. 5.12. Bei keinem der anderen Datensätze, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, ist die Zunahme der Reflexbreite der hier gezeigten bezüglich ihrer Ausprägung und geringen Streuung vergleichbar.

Aufgrund der Erfahrungen bei der Auswertung der vorliegenden Messdaten sollten bei der Durchführung künftiger zeitaufgelöster Elektronenbeugungsexperimente die folgenden Ratschläge in Betracht gezogen werden:

- Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen der zeitaufgelösten Messung und der

---

<sup>16</sup>Die Zeitkonstante, die aus der Halbwertsbreite des Spiegelreflexes senkrecht zur hochauflösenden Richtung folgt, liegt bei etwa 400 ps, allerdings ist die Streuung der Datenpunkte deutlich größer als in der hochauflösenden Richtung. Somit ist dieser Wert mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, so dass für die Diskussion der Messdaten – abweichend von der Vorgehensweise in Kap. 4.2.3 – die Halbwertsbreite entlang der hochauflösenden Richtung gewählt wurde.

<sup>17</sup>Die Vermutung, dass sich die Laserstrahllage geändert hat, wird durch die Tatsache untermauert, dass die Gesamtintensität des Beugungsbildes im Verlauf der Messreihe linear um beinahe 10% abgenommen hat.

statischen Kalibration zu erzielen, sollte letztere unmittelbar vor oder nach der zeitaufgelösten Messung individuell für die jeweilige Probe durchgeführt werden. Damit sind Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Probenpräparationen oder Schichtdicken ausgeschlossen. Außerdem sollte die Elektronenkanone während dieser Messungen immer nur mit dem Laser, und nicht mit einer Quecksilberdampflampe, betrieben werden, um zu gewährleisten, dass die Eigenschaften der Elektronenpulse bei beiden Messungen identisch sind.

- Die Probe sollte zwischen zusammenhängenden Messungen keinesfalls bewegt werden, da der Einfallswinkel der Elektronen sich nicht nur stark auf die Form und Intensität der Beugungsreflexe auswirkt, sondern auch bei der Auswertung der Daten großen Einfluss hat. Aufgrund des flachen Einfallswinkels führt eine um nur wenigen Zehntelgrad abweichende Einstellung bereits zu einem signifikant abweichenden Ergebnis bei allen Auswertungen, die den Impulsübertrag  $\vec{K}$  beinhalten, z.B. bei der Umrechnung der transienten Intensität in eine Oberflächentemperatur. Da die Umrechnung der Daten in Abb. 5.13 anhand der Debye-Temperaturen in Abb. 4.15 erfolgte, die in einem separaten Experiment bestimmt wurden, ist der hier angegebene Temperatursprung mit einer Unsicherheit von etwa 20% behaftet. Dieser Wert ergibt sich aus Gl. 5.5 und Gl. 4.16, wenn man einen Einfallswinkel von  $5^\circ$  und eine Unsicherheit von  $0.5^\circ$  zugrunde legt.
- Unter Berücksichtigung des oben vorgeschlagenen Vorgehens dauert ein Experiment inklusive der Probenpräparation und der statischen Kalibration einen ganzen Arbeitstag. Bei den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, war die thermische Langzeitdrift der Laserstrahlage häufig ein Problem. Es ist daher ratsam, bereits während der Messung die Daten auszuwerten und die Energie- und Strahlagestabilität des Lasers zu verfolgen. Bei den Experimenten, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurde dazu (zumindest bei späteren Messungen) zu jeder Verzögerungszeit  $\Delta t$  ein Beugungsbild mit und ohne Pumpuls aufgenommen. Die Stabilität der Gesamtintensität in den Beugungsbildern ohne Pumpuls diente als Indikator für die Verlässlichkeit der Messung.
- Im Idealfall würde die Probe nach beendeter Messung aus der Vakuumkammer entnommen, um mit einem Rasterkraftmikroskop die wahre Dicke des Bi-Films zu messen. Damit könnte die Unsicherheit bezüglich der Schichtdicke deutlich reduziert werden, da diese unter anderem vom Füllstand des Bi-Verdampfers und dem Vorgehen (Temperatur, Dauer) beim Ausheilen des Films abhängt. Obwohl die Menge des verdampften Materials mit Hilfe einer Schwingquarzwaage kontrolliert werden kann, wäre es empfehlenswert, die wahre Schichtdicke zumindest stichprobenartig mit einem Rastersondenmikroskop zu verifizieren.

### 5.2.7. Zusammenfassung und Einordnung der Teilergebnisse

Die in den vorangehenden Abschnitten dargestellten Teilergebnisse ergeben nun folgendes Gesamtbild: nach der optischen Anregung des Elektronensystems wird nur ein kleiner Teil der im Bi-Film deponierten Strahlungsenergie von angeregten Elektronen über

die Schottky-Barriere ins Si-Substrat transportiert. Stattdessen wird durch Elektron-Phonon-Kopplung das Bi-Kristallgitter homogen aufgeheizt, so dass die absorbierte Energie nun durch Phononen über die Bi/Si-Grenzfläche transportiert werden kann. Die optischen Phononen tragen aufgrund des geringen Überlapps der Phononen-Dispersionsrelationen von Bi und Si und aufgrund ihrer geringen Geschwindigkeit nur wenig zu diesem Energietransport bei. Der größte Teil der Anregungsenergie wird von akustischen Phononen im Bi-Film an akustische Phononen im Si-Substrat übertragen. Zur Berechnung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit aus den Materialeigenschaften von Bi und Si wurden zwei Modelle benutzt, das *Diffuse Mismatch Model* (DMM) und das *Acoustic Mismatch Model* (AMM). Obwohl die beiden Modelle die Streuung der Phononen an der Bi/Si-Grenzfläche sehr unterschiedlich behandeln (keine Streuung im AMM vs. diffuse Streuung aller Phononen im DMM), weichen die Vorhersagen der Modelle um nur 3% voneinander ab. Der experimentell bestimmte Wert der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit von  $1026 \pm 235 \text{ W}/(\text{K cm})^2$  ist um etwa 30% geringer als die Werte, die sich aus den Modellen ergeben.

Die Übereinstimmung zwischen den Modellrechnungen und dem Experiment mutet zunächst recht schlecht an. Vergleicht man das Ergebnis jedoch mit anderen Publikationen zur Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit, zeigt sich, dass eine Abweichung von 30% bei Temperaturen im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 K zum Teil als „perfekte Übereinstimmung“ gewertet wird. Beispiele hierfür sind eine Veröffentlichung von *Stoner* und *Maris* aus dem Jahr 1993, in der die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit verschiedener Metallfilme auf dielektrischen Substraten diskutiert wurde [176], sowie ein Übersichtsartikel zur Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit, in dem unter anderem auch die publizierten Ergebnisse zu verschiedenen Klassen von Materialkombinationen (Metall/Metall, Metall/Dielektrikum) zusammengefasst wurden [179]. Die Autoren *Swartz* und *Pohl* nennen in diesem Übersichtsartikel eine Grenze von 30 K, bis zu der die Ergebnisse von DMM und AMM in der Regel gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Bei höheren Temperaturen könne die Abweichung zwischen den Modellen und den experimentellen Befunden jedoch bis zu eine Größenordnung betragen. Als Ursache für diese Diskrepanzen machten *Swartz* und *Pohl* vor allem den Einfluss der Probenpräparation aus: beim Polieren der typischen dielektrischen Substrate, wie z.B. Diamant oder Saphir, werden im oberflächennahen Bereich Defekte erzeugt, die zu einer starken Streuung hochfrequenter Phononen führen (s. auch [200]).<sup>18</sup> *Stoner* und *Maris* schildern in [176] eine Beobachtung, die ebenfalls die Bedeutung der Substratpräparation und der Filmqualität unterstreicht: Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit zwischen Au-Filmen, die bei einem Druck von etwa  $10^{-6}$  mbar und einer hohen Aufdampftrate von 1-2 nm/s auf polierten Saphir-Substraten abgeschieden wurden, und Proben, bei denen ein kristalliner Au-Film im Ultrahochvakuum (UHV) auf ein epitaktisches Saphir-Substrat aufgedampft wurde, unterschieden sich teilweise um einen Faktor 3. Das Fazit aus den diesen Beobachtungen ist offensichtlich, dass die schlechte Übereinstimmung zwischen dem AMM- und DMM-Modell einerseits und den Messdaten andererseits zumindest bei der Kombination eines dünnen Metallfilms und eines dielektrischen Substrates auf eine unzureichende Defekt-

---

<sup>18</sup>Da hochfrequente Schwingungsmoden bei sehr tiefen Temperaturen nicht angeregt sind, ist in diesem Regime auch die Übereinstimmung zwischen den Modellen (AMM/DMM) und den Messwerten besser.

freiheit und Ebenheit des Substrates und des darauf abgeschiedenen Filmes zurückzuführen ist. Da das Hauptmerkmal der Metall/Dielektrikum-Systeme in dem Umstand liegt, dass die Ladungsträger nicht zur Wärmeleitung über die Grenzfläche beitragen, fällt das in dieser Arbeit behandelte Bi/Si-System in dieselbe Kategorie und muss im Lichte der oben geschilderten Resultate betrachtet werden.

Aus dieser Perspektive erweist sich die Abweichung von 30% zwischen der Messung und den Modellen als recht gute Übereinstimmung. Dieser Umstand ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sowohl das Si-Substrat als auch der Bi-Film von hoher kristalliner Qualität waren, dass die Bi/Si-Grenzfläche – verglichen mit polierten Dielektrika – quasi perfekt glatt war, und dass die Grenzfläche sehr scharf definiert war, da keine Vermischung von Bi und Si auftritt. Mit Hilfe des in Kap. 4.2.2 beschriebenen Verfahrens von *Jnawali et al.* kann die Qualität der Bi-Filme noch weiter verbessert werden, so dass ein Hetero-Schichtsystem aus zwei nahezu perfekten Kristallgittern mit einer abrupten Grenzfläche zur Verfügung steht. Durch den damit verbundenen Ausschluss zahlreicher komplizierender Faktoren würde das Bi/Si-Schichtsystem ein hervorragendes Studienobjekt darstellen, um eine solide Grundlage zu schaffen, auf der anstelle mancher willkürlich erscheinender Variationen von AMM und DMM (z.B. [153, 15]) *fundierte* Erweiterungen der gängigen Modelle zur Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit erarbeitet werden könnten.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse [93, 111] wurden etwa zeitgleich mit einer Arbeit von *Lyeo und Cahill* [117] publiziert, in der die Autoren über zeitaufgelöste Thermoreflektivitäts-Messungen<sup>19</sup> an Schichtsystemen aus epitaktischen Metallfilmen (Bi, Pb) auf dielektrischen Substraten (H-terminiertem Si, SiO<sub>2</sub>, Be-Oxid, Saphir und H-terminiertem Diamant) berichten. Die Autoren legten bei ihren Experimenten ein – im Vergleich zu den meisten anderen Arbeiten auf diesem Gebiet – großes Gewicht auf die Probenpräparation und die Charakterisierung der Filme mit Röntgenbeugungsmessungen.<sup>20</sup> Die 100 nm dicken Bi-Filme wurden in den beschriebenen Experimenten mit einer hohen Aufdampfrate von 1-2 nm/s deponiert, von einem anschließenden thermischen Ausheilen der Filme wird jedoch nicht berichtet. Die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit, die an diesen Filmen gemessen wurde, steigt von etwa 880 W/(K cm<sup>2</sup>) bei einer Basistemperatur von 85 K auf 1150 W/(K cm<sup>2</sup>) bei 300 K. Diese Ergebnisse sind angesichts der oben erläuterten üblichen Diskrepanzen kompatibel mit dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert.

Im Vergleich mit anderen Methoden zur Messung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit zeigen sich die Vorteile, die die zeitaufgelöste Elektronenbeugung (UED) bietet. In Experimenten, in denen die Temperaturen auf beiden Seiten der Grenzfläche mit Hilfe von Thermoelementen gemessen werden, können unter anderem Probleme durch eine Rückwirkung der Thermoelement-Drähte auf die Temperaturverteilung im grenz-

<sup>19</sup>Bei zeitaufgelösten Thermoreflektivitäts-Experimenten wird die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität ausgenutzt. Es handelt sich, wie bei der zeitaufgelösten Elektronenbeugung (UED), um eine berührungsfreie Messmethode, die auf dem Anrege-Abfrage-Prinzip beruht. Ein Pump-Laserpuls wird zur quasi-instantanen Anregung der Oberfläche verwendet. Die transiente Oberflächentemperatur der Probe wird anhand der Intensität eines zweiten, zeitlich verzögerten Probe-Laserpulses, der von der Oberfläche reflektiert wird, bestimmt. Diese Methode wurde auch von anderen Gruppen zur Untersuchung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit benutzt (z.B. [176]).

<sup>20</sup>„We are not aware of any other studies of interface thermal conductance where the chemical purity or structural perfection of the interface has been well characterised.“ (*Lyeo und Cahill* in [117])

flächennahen Bereich auftreten. Gleichzeitig müssen die Thermoelemente nah genug an der Grenzfläche positioniert sein, um tatsächlich den Temperatursprung an der Grenzfläche zu messen, und nicht den thermischen Widerstand der Volumenmaterialien. Die oben genannte zeitaufgelöste Thermoreflektivitäts-Messung hat diese Nachteile nicht, da sie berührungsfrei arbeitet. Sie liefert allerdings nur einen indirekten Zugang zur Proben temperatur, da die Reflektivität der Probe vom Zustand des elektronischen Systems bestimmt wird. Bei Anwendung dieser Methode wird daher vorausgesetzt, dass sich das Elektronen- und das Phononensystem im thermischen Gleichgewicht befinden. Die zeitaufgelöste Elektronenbeugung dagegen liefert über den *Debye-Waller-Effekt* auf direktem, berührungsfreiem Wege Zugang zu den Schwingungen der Oberflächenatome, unabhängig vom Vorliegen eines thermischen Gleichgewichtes. Wie in Kap. 5.2.6 beschrieben wurde, läßt sich durch einen Vergleich der transienten Reflexintensität- und breite mit einem statischen Experiment klären, ob sich das Phononensystem bei den Experimenten auf der ps-Zeitskala stets im thermischen Gleichgewicht befindet. Falls sich bei einem solchen Experiment zeigen sollte, dass das thermische Gleichgewicht nicht dauerhaft gegeben ist, ließen sich aus den zeitlichen Entwicklungen der beobachteten Beugungsreflexe Informationen über die mittleren atomaren Auslenkungen in verschiedene Schwingungsrichtungen ermitteln, aus denen erste Rückschlüsse auf die Natur der Störung gezogen werden könnten.

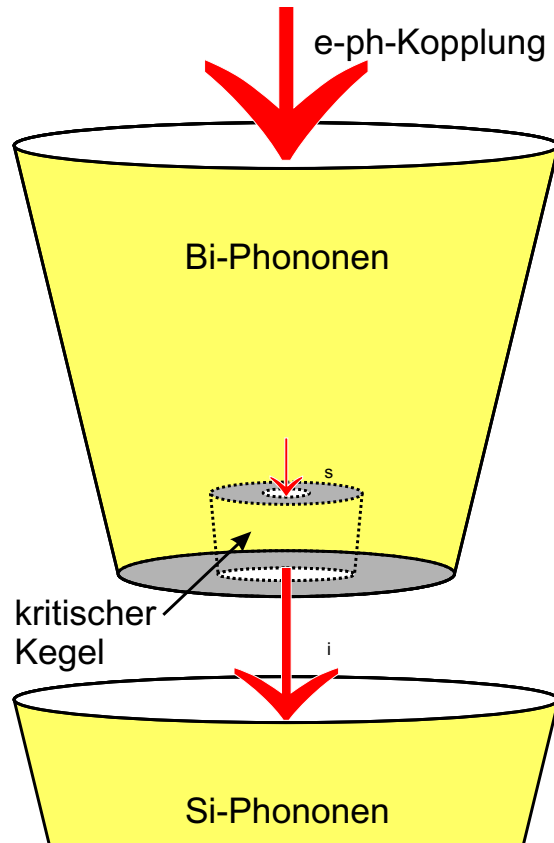
Man kommt schnell zu dem Schluß, dass die Annahme einer Abweichung der Phononen-Besetzungszahlen vom thermischen Gleichgewicht durchaus denkbar ist, wenn man die Dynamik des gesamten Phononensystems aus der Perspektive des *Acoustic Mismatch Model* betrachtet: Die akustischen Phononen, die innerhalb ihres jeweiligen kritischen Kegels auf die Grenzfläche treffen, werden mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu 100% in das Si-Substrat transmittiert. Da die mittlere freie Weglänge der Phononen im Bi bei tiefen Temperaturen deutlich größer ist als die hier vorliegende Schichtdicke, durchqueren sie den Film mehrheitlich ballistisch, d.h. ohne dabei einem Streuprozess zu unterliegen.<sup>21</sup> Wenn man weiterhin annimmt, dass die Phononen an der glatten Oberfläche des Bi-Films spiegelnd gestreut werden, erhält man somit für die Dauer eines vollständigen Umlaufs eines Phonons durch den Bi-Film einen Wert der Größenordnung  $2d/v_{\text{TA,Bi}} \approx 10$  ps. Man muss also davon ausgehen, dass die Phononenmoden, die sich innerhalb des kritischen Kegels befinden, nach einer Zeitspanne von 10 ps nach der als quasi-instantan betrachteten Anregung des Phononensystems weitgehend depopuliert wären, wenn sie nicht durch Streuung von Phononenmoden außerhalb des kritischen Kegels in diesen hinein wieder besetzt würden. Aus dem experimentellen Befund, dass der Film auch nach diesem Zeitpunkt noch weiter abkühlt, muss somit geschlossen werden, dass Energie aus den anderen Phononenmoden in die kritischen Kegel der akustischen Moden transferiert wird. Dies kann durch elastische und inelastische Streuprozesse innerhalb des Systems der akustischen Phononenmoden geschehen, z.B. durch Phonon-Phonon-Streuung, Streuung an Defekten im Kristallgitter, wie z.B. Versetzungen oder Korngrenzen, oder durch diffuse Streuung der Phononen an der Oberfläche oder der Bi/Si-Grenzfläche, sofern diese genügend rauh sind.

---

<sup>21</sup>Verwendet man Gl. 2.22 zusammen mit der Phononen-Wärmeleitfähigkeit  $K_{\parallel}$  parallel zur trigonalen Achse von Bi aus Abb. 2.6 (rechts) und den übrigen Materialkonstanten aus Tab. 2.2, erhält man eine mittlere freie Weglänge von 26.7 nm bei 100 K und 12.6 nm bei 300 K.



**Abb. 5.14.:** Die Verknüpfung der verschiedenen Phononen-Bäder kann anhand des „Eimer im Eimer“-Modells illustriert werden. Der äußere Eimer symbolisiert die Gesamtheit der Phononen im Bi-Film, der innere Eimer steht für die Phononenmoden innerhalb des kritischen Kegels, die mit einer beinahe 100%-igen Wahrscheinlichkeit über die Grenzfläche hinweg ins Si-Substrat transmittiert werden. Damit der Wärmetransport nicht zum Erliegen kommt, muss der innere Eimer durch einen ständigen Strom von Phononen aus dem äußeren Eimer repopuliert werden.



Eine weitere Quelle für die Repopulation der kritischen Kegel besteht im Zerfall von optischen in akustische Phononen. Zu diesem Effekt existiert bereits eine größere Anzahl von Veröffentlichungen, hauptsächlich aus den 1990er Jahren, in denen über die Anregung und den Zerfall einer optisch angeregten, kohärenten Gitterschwingung in Bi-Volumenmaterial berichtet wird, die mit Hilfe von *Pump-Probe*-Experimenten mit fs-Laserpulsen untersucht wurde [28, 70, 204, 71, 69, 68, 39]. Der Anregungsmechanismus, der zur Anregung dieser Gitterschwingung führt, wird als auf Englisch als *displacive excitation of coherent phonons* (DECP) bezeichnet. Er beruht darauf, dass durch die Absorption eines fs-Laserpulses eine so starke Störung des Elektronensystems herbeigeführt wird, dass eine neue Gleichgewichtsstruktur der Atome in der Einheitszelle entsteht. Da die Ionenrümpfe dieser schnellen Änderung ihrer Gleichgewichtsposition aufgrund ihrer großen Masse nicht augenblicklich folgen können, befindet sich das gesamte angeregte Volumen des Kristallgitters nach der Absorption des Laserpulses in einem Zustand, in dem äquivalente Atome in unterschiedlichen Einheitszellen alle gleichartig aus ihrer neuen Gleichgewichtslage ausgelenkt sind [19]. Auf diesem Wege wird eine phasengleiche (d.h. kohärente) Schwingung dieser Atome um ihre neue Gleichgewichtsposition angeregt, bei der die Atome die Oszillation am Punkt ihrer maximalen Auslenkung beginnen. Bei der am stärksten angeregten Phononenmode handelt es sich um eine optische Schwingungsmode mit  $A_{1g}$ -Symmetrie<sup>22</sup> und Wellenvektor  $\vec{q} = 0$ . Dabei schwingen die beiden Basiatome der Bi-Einheitszelle mit einer Frequenz  $\nu = 2.93$  THz, d.h. einer Periodenlänge

<sup>22</sup>Die Bezeichnung  $A_{1g}$  gibt die Symmetrieeigenschaften der Schwingung wieder. Sie werden durch die sogenannten *Mulliken*-Symbole beschrieben [57].

von  $T \approx 340$  fs, gegenphasig entlang der dreizähligen Achse der Einheitszelle [71, 52].

Obwohl die Zeitauflösung in den UED-Messungen nicht ausreichte, um die kollektiven Gitterschwingungen im Beugungssignal aufzulösen, kann man davon ausgehen, dass auch hier eine derartige Schwingung angeregt worden ist. Die Stärke der in diesen Experimenten verwendeten optischen Anregung ( $3.5 \text{ mJ/cm}^2$ ) ist im Vergleich mit den publizierten Ergebnissen eher gering und liegt in einem Regime ( $F \leq 8 \text{ mJ/cm}^2$ ), in dem die Anregung der kohärenten Schwingung, gemessen an der Stärke der maximalen Reflektivitätsänderung, die durch die optische Anregung hervorgerufen wurde, linear mit der Fluenz des Pumpimpulses zunimmt [39]. *Hase et al.* berichten in [69, 68] außerdem von der Abhängigkeit der Zerfallsrate der kollektiven Schwingung von der Proben temperatur und der Defektdichte der 100 nm bzw. 500 nm dicken Bi-Filme, die auf polierte Si(001)-Substrate aufgedampft worden waren. Die kohärente Gitterschwingung manifestierte sich in diesen Experimenten in einer Oszillation der Reflektivität des Bi-Films. Man fand, dass die Zeitkonstante, mit der die Amplitude dieser Oszillationen exponentiell abnimmt, in der Größenordnung von 2 – 4 ps liegt und mit steigender Temperatur und steigender Intensität des Pumpimpulses abnimmt [69]. In weiteren Experimenten wurden durch die Implantation hochenergetischer  $\text{Bi}^+$ -Ionen ( $E = 500 \text{ keV}$ ) Defekte im Bi-Kristallgitter in einer Tiefe bis zu 200 nm erzeugt. Dies führte zu einer Zunahme der Zerfallsrate mit steigender Ionendosis [68]. Diese Effekte sind qualitativ leicht verständlich. Sie können durch anharmonische Wechselwirkungen innerhalb des Phononensystems bei stärkerer Anregung und höherer Temperatur, sowie durch Streuung von Phononen an Defekten des Kristallgitters erklärt werden. *Hase et al.* stellten in [69] weiter fest, dass das Abklingen der kohärenten  $A_{1g}$ -Mode im Wesentlichen auf einen anharmonischen Zerfall der optischen Phononen in jeweils zwei longitudinal-polarisierte akustische Phononen am  $\Lambda$ -Punkt der Brillouin-Zone der A7-Kristallstruktur zurückzuführen sei. Diese Erklärung des Zerfallsprozesses wird auch von *Boschetto, Garl et al.* in [17, 56] und von *Wu* und *Xu* in [199] vorgeschlagen. Der  $\Lambda$ -Punkt markiert die Mitte der Verbindungslinie zwischen dem  $\Gamma$ -Punkt (dem Zentrum der Brillouin-Zone) und dem T-Punkt, der den Rand der Brillouin-Zone in der (111)-Richtung der A7-Kristallstruktur markiert [32]. Die akustischen Phononen am  $\Lambda$ -Punkt, die das vermutete Ergebnis des anharmonischen Zerfalls darstellen, liegen somit innerhalb des kritischen Kegels und können beim Auftreffen auf die Bi/Si-Grenzfläche sofort in das Si-Substrat transmittiert werden. Da die Zeitkonstante, mit der dieser Zerfall der kohärenten optischen Phononen in akustische Phononen abläuft, mit 2 – 4 ps deutlich kürzer ist als die Zeitskala, auf der der kritische Kegel entvölkert wird (ca. 10 ps), kann man davon ausgehen, dass zumindest die Kopplung zwischen der optischen  $A_{1g}$ -Mode und den akustischen Phononen das Abkühlen des Bi-Films in den UED-Experimenten nicht wesentlich limitiert. Neuere Experimente haben allerdings gezeigt, dass insbesondere bei Anregung mit Flüssen  $F > 0.4 \text{ mJ/cm}^2$  neben der  $A_{1g}$ -Mode auch noch die optische  $E_g$ -Mode, sowie akustische Phononen am X- und am T-Punkt der Brillouin-Zone angeregt werden [199, 89]. Der reziproke Wellenvektor liegt im Falle des X-Punktes außerhalb der kritischen Kegel, so dass eine Streuung der betreffenden Phononen in die Kegel hinein tatsächlich erforderlich wäre.

Somit liegt die Vermutung nahe, dass eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht – falls sie bei den UED-Experimenten tatsächlich auftritt – durch die Streuung von akustischen Phononen außerhalb des kritischen Kegels in den Kegel hinein bestimmt wird. Aus den Öffnungswinkeln  $\theta_c$  der kritischen Kegel kann mit Hilfe der in Kap. 5.2.5 ange-

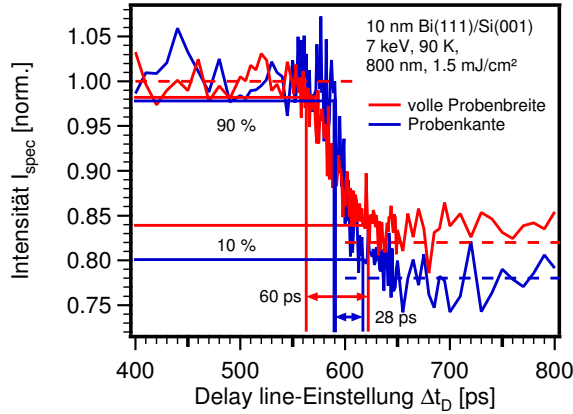
stellten Überlegungen der Anteil der Phononenmoden innerhalb des kritischen Kegels an der Gesamtheit aller Phononen im Bi-Film berechnet werden. Dieser ist gegeben durch  $1 - \cos \theta_c$ . Für longitudinale Moden in Bi liegt der kritische Winkel bei maximal  $19.72^\circ$ , das entspricht einem Anteil von 5.86% aller longitudinalen Phononen. Bei transversalen Phononen beträgt der maximale kritische Winkel  $10.59^\circ$ , woraus sich ein relativer Anteil von 1.7% der Gesamtheit aller transversalen Phononen ergibt. Da die relativen Anteile der Phononen in den kritischen Kegeln recht gering sind, stehen zwar genügend Phononenmoden außerhalb der Kegel zur Verfügung, aus denen ein Energieübertrag in die Kegel hinein stattfinden kann, allerdings ist aufgrund der kleinen Raumwinkel, in die diese Phononen gestreut werden müssten, auch die Wahrscheinlichkeit gering, dass bei einem Streuprozess tatsächlich ein kritischer Kegel „getroffen“ wird.

Für die Planung zukünftiger Messungen bleibt festzuhalten, dass das AMM- und das DMM-Modell die Messdaten zwar recht gut vorhersagen, dass aber die Streuung von Phononen im Bi-Film mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Einfluss auf die Abweichung der Phononen-Besetzungszahlen vom thermischen Gleichgewicht spielt. Obwohl die mittlere freie Weglänge der Phononen größer als die Bi-Schichtdicke ist und der Transport der Phononen durch den Film daher weitgehend ballistisch abläuft, wird die Abkühlrate Bi-Films nicht alleine durch die Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit bestimmt, sondern auch durch Streuprozesse im Bi-Film, an dessen Oberfläche und an der Bi/Si-Grenzfläche. Um Aussagen über die Relevanz der verschiedenen Streuprozesse treffen zu können, müssen weiterführende Experimente durchgeführt werden, die sich an denen von *Hase et al.* und *DeCamp et al.* [69, 68, 39] orientieren können: Variation der Ausgangstemperatur, des Flusses der Pump-Laserpulse, sowie eine gezielte Erzeugung von Gitterfehlern im Bi-Film, z.B. durch Beschießen des Bi-Films mit hochenergetischen Ionen (*Sputtern*) oder durch Wachstum des Bi-Films bei tiefen Temperaturen. Bei der Untersuchung des Einflusses von Defekten könnte es allerdings im Fall transientser Temperaturen, die den Bereich von 300 K erreichen, experimentelle Schwierigkeiten aufgrund irreversibler Änderungen der Filmmorphologie geben, da die Bi-Atome bei diesen Temperaturen mobil werden. Bei all diesen Experimenten wäre es wertvoll, nicht nur die Entwicklung der Zeitkonstante zu betrachten, mit der der Film nach der optischen Anregung wieder abkühlt, sondern auch die Konsistenz von Intensität und Breite der Beugungsreflexe mit einem statischen Vergleichsexperiment zu überprüfen. Falls Abweichungen der beiden Auswertungen festgestellt würden, könnte die Auswertung mehrerer Beugungsreflexe Hinweise auf die Art der Abweichung der atomaren Schwingungen vom thermischen Gleichgewicht liefern.

## 5.3. Verbesserung der Zeitauflösung

Um den in Abb. 3.24 erläuterten Einfluss der Streugeometrie auf die erreichbare Zeitauflösung des UED-Experimentes zu überprüfen, wurden zwei unmittelbar aufeinander folgende Messreihen mit unterschiedlichen *effektiven* Probenbreiten durchgeführt: Vor der ersten Messreihe war die Probenposition zunächst hinsichtlich der maximal erreichbaren Intensität im Beugungsbild optimiert worden, d.h. die volle Breite (hier 3 mm) der eingebauten Probe wurde vom Elektronenstrahl beleuchtet. Vor der zweiten Serie wurde die Probe senkrecht zum Laser-Pumpstrahl in Richtung der Elektronenkanone aus dem Elek-

tronenstrahl bewegt, bis das Beugungsbild auf dem *Microchannel Plate* nur noch schwach erkennbar war. In dieser Position traf der Elektronenstrahl nur noch auf einen schmalen Bereich um die – von der Elektronenkanone aus betrachtet – hintere Probenkante auf. Die Position des Laser-Pumpstrahls wurde, ebenso wie alle anderen Parameter, unverändert gelassen, so dass sich bei der zweiten Serie die hintere Probenkante im Zentrum des Pumpstrahls befand.<sup>23</sup>



**Abb. 5.15.:** Die zeitliche Auflösung des UED-Experimentes konnte von 60 ps auf 28 ps verbessert werden, indem die effektive Probenbreite, d.h. die Breite des vom Elektronenstrahl beleuchteten Bereiches auf der Probe, verringert wurde. Dazu wurde die Probe seitwärts aus dem Elektronenstrahl gezogen, ohne einen anderen Parameter zu verändern.

Abb. 5.15 zeigt die Intensitätsentwicklung des Spiegelreflexes, die aus diesen beiden Messreihen gewonnen wurde, als Funktion der *delay line*-Einstellung  $\Delta t_D$  (vgl. Abb. 5.2). Beide Kurven sind auf die mittlere Intensität vor Auftreffen des Laser-Pumpulses normiert worden (gestrichelte Linie bei  $I_{\text{spec}} = 1.0$ ). Die minimale Intensität wird in beiden Messreihen bei  $\Delta t_D > 650$  ps erreicht. Auch für die minimalen Intensitäten wurde jeweils ein Mittelwert gebildet, um den Einfluss der statistischen Schwankungen zu verringern. Als Maß für die Zeitauflösung wird nun die Zeit verwendet, in der die Intensität des Spiegelreflexes von 90% der Ausgangsintensität auf 10% einbricht.<sup>24</sup>

Abb. 5.15 bestätigt die Erwartung, dass durch die Verringerung der effektiven Probenbreite eine verbesserte Zeitauflösung erreicht werden kann: bei der vollständig vom Elektronenstrahl beleuchteten Probe beträgt die nach dem o.g. Kriterium bestimmte Zeitauflösung 60 ps, bei der zweiten Messung mit der deutlich verringerten effektiven Probenbreite ist sie dagegen mit 28 ps weniger als halb so groß.

Man erkennt in Abb. 5.15 auch, dass der Intensitätseinbruch bei der zweiten Messreihe nicht nur schneller, sondern auch stärker erfolgt. Die mittlere Intensität der blauen Kurve nach liegt nach dem Intensitätseinbruch deutlich unter der der roten Kurve. Dieser Effekt ist ebenfalls auf die Verringerung der effektiven Probenbreite zurückzuführen: Da der Laser-Pumpuls senkrecht auf die Oberfläche trifft, erfolgt die Anregung gleichzeitig entlang der gesamten Probenbreite. Der Elektronen-Abfragepuls hingegen trifft,

<sup>23</sup>Das hier beschriebene Experiment wurde nicht mit dem in Kap. 3.4.1 vorgestellten 1 kHz-Lasersystem durchgeführt, sondern mit einem Lasersystem mit 5 kHz Repetitionsrate, das nach dem Umzug der Apparatur vom Standort Essen an den Standort Duisburg neu angeschafft worden ist. Es handelt sich dabei ebenfalls um einen Ti:Saphir-Oszillator, dessen Pulse durch das *chirped pulse amplification*-Verfahren nachverstärkt werden. Weitere Details sind für die hier geführte Diskussion nicht von Bedeutung.

<sup>24</sup>Diese Wahl ist willkürlich. Da mit dieser Messung nur der Einfluss der Probenbreite untersucht werden soll, ist nur entscheidend, dass das gewählte Kriterium eine möglichst einfache und eindeutige Bestimmung der Zeitauflösung erlaubt.

abhängig von der Position, an der er die Oberfläche erreicht, zu unterschiedlichen Zeiten innerhalb eines Zeitfensters  $\Delta t_{\text{avg}} = \Delta s/c$  auf.  $\Delta s$  bezeichnet dabei die Differenz der Strecken, die die Elektronen bis zum vorderen bzw. hinteren Ende der Probe zurücklegen müssen (vgl. Abb. 3.24). Dies führt dazu, dass bei einer gegebenen *delay line*-Einstellung auf dem *Microchannel Plate* Elektronen detektiert werden, die zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten innerhalb des Intervalls  $\Delta t_{\text{avg}}$  von der Probe gestreut wurden. Falls die Elektronendichte entlang der Probenoberfläche homogen ist<sup>25</sup>, entspricht die gemessene transiente Intensität einer Mittelung der wahren transienten Intensität über ein Zeitfenster  $\Delta t_{\text{avg}}$ . Ein sehr starker, nur wenige ps dauernder Intensitätseinbruch nach der Übertragung der eingebrachten Energie aus dem Elektronen- in das Phononensystem würde durch eine solche Mittelung „verschmiert“, d.h. der gemessene Intensitätseinbruch wäre weniger stark und würde länger dauern als es in Wahrheit der Fall ist. Diesen Effekt beobachtet man auch in Abb. 5.15.

Die Faltung der Exponentialfunktion mit Zeitkonstante  $\tau$ , die die Abnahme der Oberflächentemperatur für die Zeit nach dem Auftreffen des Laser-Pumppulses beschreibt, mit einer Rechteckfunktion der Breite  $\Delta t_{\text{avg}}$ , durch die die verschiedenen Verzögerungszeiten innerhalb des Intervalls  $\Delta t_{\text{avg}}$  gleich gewichtet würden, läßt die funktionale Form unverändert: nach Berücksichtigung der Faltung kann die Temperaturentwicklung immer noch durch eine Exponentialfunktion mit derselben Zeitkonstante  $\tau$  beschrieben werden. Sofern die Annahme der homogenen Beleuchtung der Probe durch den Elektronenstrahl erfüllt ist, hat der Effekt somit keine Relevanz für die Diskussion der Grenzflächenwärmeleitfähigkeit in den vorangegangenen Kapiteln.

Die Verbesserung der Zeitauflösung durch eine Verringerung der Probenbreite hat praktische Grenzen, die durch die Handhabbarkeit des Experimentes gegeben sind. Man erkennt bereits in Abb. 5.15 die Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses der blauen im Vergleich zur roten Messkurve. Außerdem erzeugen die Probenränder häufig Artefakte, die die Auswertung der Beugungsbilder erschweren, und auch die Reinigung der Probe durch den *Flash*-Prozess würde ein höheres Risiko für eine Beschädigung der Probe bergen. Man würde daher die Verbesserung der Zeitauflösung nur auf Kosten der einfachen Bedienbarkeit erhalten. Je nach Fragestellung mag dies sinnvoll sein oder auch nicht.

<sup>25</sup>Diese Annahme ist bei einer Probenbreite von 3 mm, einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  und einem Elektronenstrahldurchmesser von  $300 \mu\text{m}$ , der durch die Blenden in der Elektronenkanone begrenzt wird, durchaus plausibel, da die Projektion der Probe auf die Einstrahlrichtung der Elektronen nur  $3 \text{ mm} \times \sin 5^\circ \approx 260 \mu\text{m}$  beträgt.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

*Wir schwimmen in einem Meer der Ungewissheit,  
und das muss so sein, da wir nur Tiere sind,  
ungefähr fünfeinhalb Fuß hoch und mit einem Gehirn  
von etwa vier Kubikzoll.*

Voltaire

Der Schwerpunkt der hier vorliegenden Arbeit bestand im Aufbau eines Experimentes, mit dem oberflächenempfindliche Elektronenbeugungsexperimente in der RHEED-Streugeometrie mit einer Zeitauflösung von etwa 30 ps durchgeführt werden können. Das Kernstück der Anlage bildet die Elektronenkanone, in der mit Hilfe des photoelektrischen Effektes fs-UV-Laserpulse in Elektronenpulse umgewandelt werden können, deren Dauer unmittelbar nach der Emission aus der verwendeten Au-Photokathode der Laser-Pulsdauer vergleichbar ist. Es wurden eingehende Untersuchungen zur Präparation der Photokathode durchgeführt, um die Au-Schichtdicke zu bestimmen, bei der die Umwandlungseffizienz von Photonen in Elektronen besonders groß ist. Als Optimum wurde dabei ein Wert von etwa 10 nm gefunden. Anschließend wurden Photokathoden dieser Dicke hinsichtlich der Energieverteilung und der räumlichen Homogenität der ausgelösten Photoelektronen untersucht. Bei Beleuchtung mit UV-Laserpulsen mit einer Photonenenergie von 4.65 eV beträgt die Breite der Energieverteilung nur 100 meV (s. Kap. 3.3.1). Dieses Resultat ist das bisher am häufigsten zitierte Ergebnis aus den Publikationen, die aus der vorliegenden Arbeit hervorgegangen sind [92, 93, 111]. Obwohl zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente auf der Basis von *Pump-Probe*-Schemata sowohl an Festkörpern [47, 76, 136, 46, 2] als auch in der Gasphase [198, 37, 197, 196] bereits seit Beginn der 1990er Jahre durchgeführt worden sind, hat es bislang keine eingehende Charakterisierung der verwendeten Photokathoden gegeben, die mit der hier durchgeführten vergleichbar gewesen wäre. Die hier beobachtete scharfe Energieverteilung der Photoelektronen ist darauf zurückzuführen, dass bei einer Au-Schichtdicke von 10 nm die Austrittsarbeit des Au-Filmes und die verwendete Photonenenergie beinahe identisch sind, so dass nur Elektronen an der Fermikante ausgelöst werden. Dieses Ergebnis ist besonders im Hinblick auf die Optimierung der Dauer der Elektronenpulse interessant. In Tab. 3.1 sind die Faktoren, die die Pulsdauer der Elektronenkanone bestimmen, aufgelistet und nach der Größe ihres Einflusses auf die Pulsdauer sortiert. Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der wesentliche Schritt zur Erzielung kürzerer Elektronenpulse in der Verkürzung der Driftstrecke, d.h. in der Miniaturisierung der Kanone und einer Annäherung an die Probe, besteht. Auch wenn die Breite  $\Delta E_{\text{PC}}$  weit hinten in der Liste zu finden ist, wird dieser Beitrag zunehmend wichtig, wenn die Dauer der Elektronenpulse in den sub-ps-Bereich verringert werden soll. Neben den möglichen Verbesserungen der Elektronenkanone, die aus Tab. 3.1 hervorgehen (Verkürzung der Driftstrecke, Erhöhung

der Elektronenenergie und Erhöhung der Feldstärke auf der Beschleunigungsstrecke, etc.) würde auch die Benutzung einer magnetischen Linse anstelle der elektrostatischen Linse zur Verringerung der Pulsdauer beitragen, da die Elektronen in einer magnetischen Linse nicht abgebremst werden, selbst wenn die Trajektorien von Elektronen auf der Symmetrieachse und Elektronen am Rand des Strahls noch immer unterschiedlich lang blieben. Der wesentliche Schritt zur Verbesserung der zeitlichen Auflösung bestünde allerdings in der Kompensation des streifenden Einfalls der Elektronen auf die Probenoberfläche. Dieser Effekt dominiert deutlich den Einfluss der Pulsdauer hinsichtlich der erreichbaren Zeitauflösung im UED-Experiment. Bereits 1997 wurde von *Elsayed-Ali* und *Weber* in [64] die Schrägstellung der *Pulsfronten* der IR-Pumpimpulse durch dispersive optische Elemente als Weg zur Eliminierung oder zumindest Verringerung des Beitrages durch den flachen Einfall der Elektronen auf die Probe vorgeschlagen. Eine experimentelle Realisierung in einem UED-Experiment gab es lange Zeit nicht. Erst im Jahr 2006 gab es erste Erfolge bei der Umsetzung dieses Vorschlages [11]. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch keine Schritte in diese Richtung unternommen.

Neben der Verbesserung der Zeitauflösung der UED-Experimente gibt es eine Reihe weiterer Maßnahmen, die die Zuverlässigkeit der Messungen und die Handhabbarkeit der Apparatur erhöhen würden. Dazu gehört vor allem die Möglichkeit, die Proben in die UHV-Kammer hinein- und auch wieder heraus transferieren zu können, ohne dazu die Anlage belüften zu müssen. Ein solcher Umbau des Manipulators würde die Konzeption eines neuen Probenhalters erfordern, der am Manipulator festgeschraubt werden muss, um einen guten thermischen Kontakt für das Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff oder Helium zu gewährleisten. Durch eine derartige Modifikation der Apparatur wäre es möglich, die Proben nach jedem Experiment aus der Kammer hinaus zu transferieren, um sie anschließend *ex situ* mit einem Rastersondenmikroskop (STM oder AFM) oder durch Röntgendiffraktometrie zu charakterisieren und z.B. die Dicke der deponierten Metallfilme zu messen. Verbesserungen am Aufbau der Optikkomponenten sind nach Abschluss der hier beschriebenen Experimente, dem Umzug der Apparatur an den Standort Duisburg und der Anschaffung eines neuen Lasersystems bereits von *A. Hanisch*, *B. Krenzer et al.* durchgeführt worden. Zu diesen Verbesserungen gehörten die Anschaffung eines Systems zur automatischen Stabilisierung der Laser-Strahlage und eines *beam profilers* zur Charakterisierung des Laser-Strahlprofils.

Nach den ersten Messungen, die mit der hier beschriebenen UED-Apparatur durchgeführt wurden, zeigte sich schnell die Notwendigkeit, ein geeignetes Material für die zeitaufgelösten Beugungsexperimente auszuwählen, das einerseits genügend Energie aus dem Pumpstrahl absorbiert, um in der Folge eine deutliche Temperaturerhöhung an der Probenoberfläche zu zeigen, und das zum anderen eine niedrige (Oberflächen-) Debye-Temperatur besitzt, so dass aus der Temperaturerhöhung eine deutliche Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe resultiert. In Tab. 4.2 und Abb. 4.5 wird ausgehend von einigen Materialeigenschaften ausgewählter Elemente ein Maß für die Intensitätsänderung in einem UED-Experiment angegeben. Neben Bi bieten sich danach vor allem Cs, Pb, K, Sb und In als Studienobjekte an, bei denen man aufgrund der Temperaturerhöhung infolge des Pumpimpulses eine deutliche Intensitätsänderung der Beugungsreflexe erwarten darf.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimenten an dünnen Bi-Filmen auf Si(001)-Substraten durchgeführt. Unmittelbar nach



---

Auftreffen des Pumpimpulses auf die Oberfläche wurde dabei ein rascher Anstieg der Proben temperatur festgestellt, der von einer exponentiellen Temperaturabnahme gefolgt wurde. Dieses Verhalten konnte qualitativ und quantitativ durch die Existenz einer endlichen Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit erklärt werden. Aufgrund der Bildung einer Schottky-Barriere an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche tragen die Ladungsträger nicht zum Energietransport bei, so dass das Abkühlverhalten alleine durch den Phononentransport aus dem Bi-Film ins Si-Substrat bestimmt wird. Bereits die beiden einfachsten Modelle zur Berechnung der phononischen Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit, das *Acoustic Mismatch Model (AMM)* und das *Diffuse Mismatch Model (DMM)*, liefern eine relativ gute Übereinstimmung der gemessenen Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit mit den berechneten Werten. Die Abweichung beträgt „nur“ 30% und ist im Vergleich zu zahlreichen anderen Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit von Festkörper-Grenzflächen, in denen die Abweichungen bis zu zwei Größenordnungen betrugen, eher gering. Die relativ gute Übereinstimmung wird auf die geringe Defektdichte in den Kristallgittern des Bi-Films und des Si-Substrates, sowie auf die Ebenheit der Bi/Si-Grenzfläche zurückgeführt. Da bei der vorliegenden Materialkombination außerdem der Beitrag der Ladungsträger zum Wärmetransport ausgeschlossen werden kann, eignet sich das Bi/Si(001)-Heteroschichtsystem als ideales, unkompliziertes Studienobjekt zur fundierten Untersuchung der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit.

Basierend auf der Modellvorstellung, die dem *Acoustic Mismatch Model* zugrunde liegt, nämlich der Beschreibung der Phononen durch ebene Wellen, die beim Auftreffen auf die Grenzfläche gebrochen werden und für die es einen kritischen Winkel für Totalreflexion an der Grenzfläche gibt, wurden einige Hypothesen über die Dynamik des Phononensystems nach der optischen Anregung aufgestellt. Die Quintessenz dieser Überlegungen war, dass – sofern das Phononensystem sich tatsächlich aufgrund einer Verarmung der kritischen Kegel an Phononen nicht im thermischen Gleichgewicht befindet – der Prozess, der das Abkühlen des Bi-Filmes limitiert, vor allem in der Repopulation der kritischen Kegel durch Streuung von akustischen Phononen zu suchen ist. Dazu müssen akustische Phononen, die sich ursprünglich außerhalb der kritischen Kegel befanden, durch Streuprozesse in einen der kritischen Kegel hinein gestreut werden. Danach erreichen sie innerhalb einer Zeitspanne von etwa 10 ps die Grenzfläche und werden mit beinahe 100%-iger Wahrscheinlichkeit über die Grenzfläche ins Si-Substrat transmittiert. Da es mehrere Prozesse gibt, die zu der notwendigen Phononen-Streuung beitragen können, sind verschiedene weiterführende Experimente denkbar, um einen Brückenschlag zwischen den Erkenntnissen über die DECP-Anregung auf einer Zeitskala  $< 10$  ps und den hier beschriebenen Resultaten, die auf der Zeitskala von einigen 10 ps bis zu wenigen ns ablaufen, zu erreichen:

- Der Einfluss der Phononenstreuung im Bi-Film kann durch den gezielten Einbau zusätzlicher Streuzentren studiert werden, z.B. durch *Sputtern* des Bi-Films oder durch Auslassen des thermischen Ausheilens des Bi-Films während der Probenpräparation. Letzteres wird zwar zu einer schlechteren Ordnung des Bi-Kristallgitters und somit zu einer erhöhten Streuung der Phononen führen, jedoch ist die dadurch erzielte Defektdichte nur schwer quantifizierbar. Bei Experimenten dieser Art müsste die optische Anregung so schwach gewählt werden, dass eine irreversible Veränderung des Bi-Kristallgitters durch thermisches Ausheilen infolge der

Erwärmung durch den Laserpuls vermieden wird.

- Um den Einfluss der diffusen Streuung an der Oberfläche des Bi-Filmes zu untersuchen, könnten Adatome einer fremden Spezies auf den Bi-Film aufgedampft werden. Wie bereits in Kap. 5.2.7 geschildert wurde, hat der Zustand der Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die gemessene Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit. Analog dazu könnte der Effekt einer gezielten Verunreinigung der Bi/Si-Grenzfläche studiert werden, z.B. durch Deposition einer halben Monolage von Pb-Atomen vor dem Aufdampfen des Bi-Films.
- Um den Einfluss der Phonon-Phonon-Streuung auf die Repopulation des kritischen Kegels zu überprüfen, könnte die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächen-Wärmeleitfähigkeit (TBC) untersucht werden. Dies würde auch zeigen, ob die gemessene TBC der von AMM und DMM vorhergesagten  $T^3$ -Abhängigkeit folgt.

Die Materialkombination Bi/Si(001) erweist sich nicht nur bezüglich der guten Übereinstimmung mit AMM und DMM, sondern auch im Hinblick auf die bereits vorhandenen Erkenntnisse zur Anregung und Relaxation kohärenter Gitterschwingungen als glückliche Wahl. Wenn es gelingt, die Resultate auf der fs-Zeitskala (*Hase et al.*, *DeCamp et al.*, etc.) mit den hier beschriebenen UED-Experimenten schlüssig zu verbinden, wird ein umfassendes Bild der Phonondynamik in einer zweidimensionalen Nanostruktur vorliegen, das als Ausgangspunkt für weitergehendere Untersuchungen an komplexeren Nanostrukturen dienen kann. Dies böte interessante Perspektiven sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen, z.B. bezüglich des thermischen Designs neuer, zunehmend kleinerer elektronischer Bauelemente.

# A. Berechnung der Pulsverbreiterung durch Raumladungseffekte

Die folgende Routine, die mit dem Programm IGOR PRO<sup>1</sup> geschrieben worden ist, basiert auf den in Kap. 3.6.1 dargestellten Überlegungen. Als Eingabeparameter werden die Elektronenzahl  $N$ , die Pulsdauer  $\tau$ , der Strahldurchmesser  $D$ , die Elektronenenergie und die Breite der anfänglichen Energieverteilung  $E$  und  $\Delta E_{\text{PC}}$  (beides in eV!), sowie die das zeitliche Ende der Rechnung  $t_{\text{max}}$ , die (feste) Schrittweite für die Integration  $\Delta t$  und der Basisname der Felder („Waves“), in denen das Resultat abgelegt werden soll, an die Prozedur *SpaceCharge* übergeben. Zur numerischen Integration der zweiten Ableitung  $d^2l/dt^2$ , deren Wert in der Funktion  $a(N,D,l)$  gemäß Gl. 3.12 berechnet wird, wurde eine Verbesserung des Euler-Verfahrens verwendet [38]. Um statt der totalen Pulsdauer die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Elektronenpulsdauer zu erhalten, wird die Anzahl der Elektronen zu Beginn der Funktion *SpaceCharge* halbiert. Als Ausgabegröße wird neben der Pulsdauer, die aus der Pulslänge  $l$  durch Division durch die mittlere Driftgeschwindigkeit  $v_e$  der Elektronen folgt, auch die Breite der Energieverteilung  $\Delta E = mv_e \Delta v$  aus der Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta v = v_+ - v_- = dl/dt$  ermittelt.

Die Genauigkeit des Integrationsverfahrens wurde getestet, indem bei Verwendung der üblichen Betriebsparameter der Kanone Rechnungen mit unterschiedlichen Schrittweiten (1 ps, 100 fs) durchgeführt wurden. In einer graphischen Darstellung ist nach Driftzeiten von wenigen 100 fs kein Unterschied mehr zu erkennen. Als zweiter Test wurden die Ergebnisse, die von Siwick *et al.* in [8] veröffentlicht worden sind, reproduziert.

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.
//#####

function a(N,D,l)
variable/D N,D,l
variable/D res

// Berechnung der zweiten Ableitung der Pulslänge (räumlich) nach der Zeit
// aus dem Artikel von Siwick et al. (J. Appl. Phys. 92, 1643 (2002)).
res = 4.05114e3 * (N/D^2) * (1 - 1/sqrt(1^2+D^2))
return res

end // a

//#####
```

---

<sup>1</sup>Version 5.0.3, Hersteller: WaveMetrics Inc., Oregon/USA

```

function SpaceCharge(N,tau,D,E,deltaE,tmax,deltat,res)
variable/D N // Anzahl Elektronen im Puls
variable/D tau // Pulsdauer des Lasers
variable/D D // Strahldurchmesser (Annahme: konstant)
variable/D E // Elektronenenergie in eV nach Beschleunigung
variable/D deltaE // Breite der Energieverteilung nach Emission
variable/D tmax // Obergrenze für die Integration
variable/D deltat // Schrittweite bei der Integration (konstant)
string res // Gibt die Namen der Ergebniswaves vor.

variable/D dKA = 2.0e-3 // Beschleunigungsstrecke
variable/D EFeld = E/dKA // Stärke des elektrischen Feldes
variable/D We_2m = sqrt(1.602e-19/(2*9.11e-31)) // Wurzel aus (e/2m)
variable/D aplus, aminus, t1, t2, v1, v2, vPC
variable/D ve, l0, v0

// ANMERKUNG: Nach Siwick et al. (J. Appl. Phys. 92, 1643 (2002)) kann man
// die FWHM des Elektronenpulses berechnen, indem man für die Berechnung
// der Pulsdauer nur die Hälfte der Elektronen im Puls verwendet. Daher wird
// der Parameter N zu Beginn der Rechnung halbiert.

N *= 0.5

// Änderung der Beschleunigung durch SC-Effekte: EFeld +/- Ne/(2A epsilon0)
// t1, t2: Beschleunigungszeit des schnellsten bzw. langsamsten Elektrons
// v1, v2: Geschwindigkeit des schnellsten und langsamsten Elektrons nach
// Passieren der Anodenblende. Daraus folgen v0=v2-v1 und l0=(t2-t1+tau)*v2.
// vPC: Startgeschwindigkeit aus DeltaE, ve: mittlere Driftgeschwindigkeit

ve = sqrt(4*E)*We_2m
vPC = sqrt(4*DeltaE)*We_2m
aplus = (1.602e-19/9.11e-31)*(EFeld + (2*N*1.602e-19)/(8.854e-12*pi*D^2))
aminus = (1.602e-19/9.11e-31)*(EFeld - (2*N*1.602e-19)/(8.854e-12*pi*D^2))

t1 = (1/aplus)*(sqrt(vPC^2 + 2*dKA*aplus) - vPC)
v1 = sqrt(2*dKA*aplus)
t2 = sqrt(2*dKA/aminus)
v2 = sqrt(2*dKA*aminus)
v0 = v1-v2
l0 = (t2-t1+tau)*v2
print "Ausgangslänge des Pulses: " + num2str(l0) + " m"
print "Verlängerungsgeschwindigkeit des Pulses: " + num2str(v0) + " m/s"

// Die Integration der DGL erfolgt nach dem "verbesserten Euler-Verfahren",
// einem Runge-Kutta-Verfahren zweiter Ordnung. Um die Genauigkeit zu

```

---

```
// überprüfen, wurden die Ergebnisse in der o.g. Publikation von Siwick et al.  
//noch einmal reproduziert, und die Schrittweite deltat wurde variiert.
```

```
variable counter  
variable/D ltemp  
variable steps = ceil(tmax/deltat) + 1  
make/O/D/N=(steps) tt, lt, vt
```

```
tt = p*deltat  
lt[0] = l0  
vt[0] = v0
```

```
for(counter = 1; counter < steps; counter += 1)  
ltemp = lt[counter-1] + (deltat/2) * vt[counter-1]  
vt[counter] = vt[counter-1] + deltat * a(N,D,ltemp)  
lt[counter] = lt[counter-1] + (deltat/2) * (vt[counter-1]+vt[counter])  
endfor
```

```
string TempStr  
TempStr = res + "Tau"  
lt /= (ve*1e-12) // Die mittlere Driftgeschwindigkeit ve bleibt unverändert.  
rename lt $TempStr  
TempStr = res + "EKin"  
vt *= 9.11e-31 * ve / 1.602e-19  
rename vt $TempStr  
TempStr = res + "TDrift"  
tt /= 1e-9  
rename tt $TempStr  
  
end // SpaceCharge
```



## B. Bestimmung von Einfallswinkel und Linienprofilen aus RHEED-Bildern

Die folgenden Routinen, die wie die in Anhang A vorgestellte Simulation der Raumladungsverbreiterung mit dem Programm IGOR PRO geschrieben worden sind, basieren auf den in Kap. 2.6.1 dargestellten Überlegungen zur Streugeometrie im RHEED-Experiment.

Als Eingabeparameter der Prozedur *Lauering* werden die Positionen von drei Beugungsreflexen, die auf demselben Lauekreis liegen müssen, als Aneinanderreihung von drei (x,y)-Werten übergeben. Ein weiterer Eingabeparameter ist der Name *s* der *wave*, die das Beugungsbild enthält. Zunächst wird auf geometrischem Weg ein ungefährer Wert für die Position des Ursprungs der Lauekreise berechnet. Dann wird mit denselben Parametern, ergänzt um den Wert *Rest* (für „R estimated“) die Funktion *Lauering2* aufgerufen, die die Position des Ursprungs noch einmal auf andere Weise berechnet, nämlich anhand eines *least squares*-Verfahrens, bei dem für eine Reihe von Lauekreis-Radien um den Schätzwert *Rest* die Summe der Abweichungen der übergebenen Reflexpositionen vom Lauekreis berechnet wird. Der Radius, der zu der geringsten summierten Abweichung führt, wird zusammen mit dem Ursprung der Lauekreise als Ergebnis ausgegeben.

Die Routinen *CircProf* und *StrProf* dienen zur Berechnung von Linienprofilen aus einem 2D-RHEED-Bild. Mit *CircProf* wird das Intensitätsprofil entlang eines Lauekreises mit vorgegebenem Zentrum (ox,oy) und Radius R aus dem Beugungsbild *wvs* extrahiert. Zudem wird aus dem Abstand *Lp* zwischen Probe und *Microchannel Plate* und dem Wellenvektor *k0* der Elektronen die Komponente des Streuvektors senkrecht zur Strahlebene berechnet. *StrProf* dagegen dient zur Berechnung eines Linienprofils entlang einer Geraden durch die Punkte (x1,y1) und (x2,y2), wobei das Zentrum der Laueringe wieder als (ox,oy) übergeben wird. Der Parameter *u* gibt an, um wieviel das Linienprofil über die angegebenen Punkte (x1,y1) und (x2,y2) hinausgeht. Die Bedeutung der Werte *Lp* und *k0* ist identisch mit der in *CircProf* und dient zur Berechnung der Streuvektorkomponente entlang der Strahlebene. In beiden Routinen gibt der Wert *npnts* an, wieviele Punkte die Ergebniswaves haben sollen. Der Parameter *Lp* muss in Pixeln angegeben werden. Dazu kann zunächst der Durchmesser der aktiven Fläche des MCP von 40 mm zugrunde gelegt werden, um bei einer bekannten Probe mit einem geschätzten Abstand von Probe und Detektor zu starten. Die Routine wird dann einfach mehrfach mit variierenden Werten für *Lp* aufgerufen, bis der Abstand der Beugungsreflexe im Linienprofil dem aus der analytischen Betrachtung zu erwartenden Wert entspricht. Damit ist dann auch der Abstand zwischen Probe und Detektor für die jeweilige Manipulatorposition eindeutig bestimmt. Mit Hilfe dieser drei Routinen sind die Linienprofile in Abb. 3.26 aus den Beugungsbildern in Abb. 3.25 extrahiert worden.

Die wesentliche Fehlerquelle bei diesem Vorgehen liegt darin, dass die Probe um eine horizontale Drehachse verkippt ist (entweder durch die Zweitrotation des Manipu-

lators oder durch schrägen Einbau der Probe bzgl. der Rotationsachse des Manipulators). Dies führt dazu, dass z.B. bei einer Si(001)-Probe der Abstand der Beugungsreflexe auf dem nullten Lauekreis asymmetrisch bzgl. des Spiegelreflexes wird. Damit wird auch die Bestimmung des Ursprungs der Lauekreise erschwert. Eine Reflexaufspaltung oder eine Überlagerung unterschiedlicher Domänen könnte zu ähnlichen Problem führen. Bei den Auswertungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, betrug die Unsicherheit dieser Methode stets nur wenige 1/10 Grad und damit etwa 5-10% des Einfallswinkels. Dies ist dann auch die relative Unsicherheit, mit der der Streuvektor behaftet ist:  $\Delta K_{(00)}/K_{(00)} = \Delta(\sin \theta_{\text{in}})/\sin \theta_{\text{in}} \approx \Delta \theta_{\text{in}}/\theta_{\text{in}}$

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.

//#####
function Lauering(x1,y1,x2,y2,x3,y3,s)
variable x1,y1,x2,y2,x3,y3
string s
//#####

variable R, x0, y0
variable alpha

alpha = -((x3-x1)*(x3-x2)*(y2-y1)-(y3-y1)*(y2-y3)*(y2-y1))
        /(2*((y2-y1)*(x3-x1)-(x2-x1)*(y3-y1)))
x0 = (x1+x2)/2 - alpha
y0 = (y1+y2)/2 + alpha * (x2-x1)/(y2-y1)
R = sqrt((x1-x0)^2+(y1-y0)^2)

print ""
print "erste Schätzung:"
print "R = " + num2str(R) + " um (" + num2str(x0) + ", "
      + num2str(y0) + ")."

Lauering2(x1,y1,x2,y2,x3,y3,R,s)

end // Lauering

//#####
function Lauering2(x1,y1,x2,y2,x3,y3,Rest,s)
variable x1,y1,x2,y2,x3,y3,Rest
string s
//#####

variable R, x0, y0
variable count

duplicate/0 $s LaueTemp
```



---

```

duplicate/0 LaueTemp B1, B2, B3
make/0/N=20 Radius, Diff, xt, yt, n
variable xoff = 150

Radius = 0.9*Rest+(p/100)*Rest
Diff = 0
LaueTemp = 0

for(count = 0; count<20; count+=1)
B1 = (sqrt((x1-(p-xoff))^2+(y1-q)^2)-Radius[count])^2
B2 = (sqrt((x2-(p-xoff))^2+(y2-q)^2)-Radius[count])^2
B3 = (sqrt((x3-(p-xoff))^2+(y3-q)^2)-Radius[count])^2
LaueTemp = B1 + B2 + B3
wavestats/Q LaueTemp
xt[count] = v_minRowLoc - DimOffset(LaueTemp,0) - xoff
yt[count] = DimOffset(LaueTemp,1) - v_minColLoc
Diff[count] = v_min
endfor

wavestats/Q Diff
n = v_minLoc
R = Radius[n]
x0 = xt[n]
y0 = yt[n]

print "least quares-Fit:"
print "R = " + num2str(R) + " um (" + num2str(x0) + ", "
      + num2str(y0) + ")."
print ""

display Diff vs Radius

end // Lauering2

//#####
function CircProf(ox,oy,R,Lp,k0,npnts,wvs,res)
variable ox,oy,R,Lp,k0,npnts
string wvs, res
//#####
variable count, xmax, ymax, x, y
string s

make/0/N=(npnts) xp, yp, phi
s = res + "Int"
make/0/N=(npnts) $s
wave re = $s

```

```
s = res + "K"
make/O/N=(npnts) $s
wave reK = $s
wave wv = $wvs

duplicate/O wv dummy

xmax = DimSize(wv,0)
ymax = DimSize(wv,1)

phi = -(pi/2)+pi*p/npnts
xp = round(ox + R*cos(phi))
yp = round(oy + R*sin(phi))

wavestats/Q dummy

for (count=0;count<npnts;count+=1)
x = xp[count]
y = yp[count]
reK[count] = k0 * (y-oy)/sqrt((x-ox)^2+(y-oy)^2+Lp^2)

if((x < 0) || (x > xmax) || (y < 0) || (y > ymax))
re[count]=0
else
re[count]=wv[x][y]
dummy[x][y]=v_max
endif
endfor

killwaves xp, yp, phi

end // CircProf

#####
function StrProf(x1,y1,x2,y2,ox,oy,u,Lp,k0,npnts,wvs,res)
variable x1,y1,x2,y2,ox,oy,u,Lp,k0,npnts
string wvs, res
#####
variable count, xmax, ymax, xstart, ystart, xend, yend, x, y, ctin
string s

wave wv = $wvs
ctin = Lp/sqrt(Lp^2+(x1-ox)^2+(y1-oy)^2) // ctin = cos(theta_in)

make/O/N=(npnts) xp, yp
duplicate/O wv dummy
```

---

```

s = res + "Int"
make/O/N=(npnts) $s
wave re = $s

s = res + "K"
make/O/N=(npnts) $s
wave reK = $s

xmax = DimSize(wv,0)
ymax = DimSize(wv,1)

xstart = x1-u*(x2-x1)
ystart = y1-u*(y2-y1)
xend = x2+u*(x2-x1)
yend = y2+u*(y2-y1)

xp =round(xstart + (p/npnts)*(xend-xstart))
yp = round(ystart + (p/npnts)*(yend-ystart))

wavestats/Q dummy

for (count=0;count<npnts;count+=1)
x = xp[count]
y = yp[count]
reK[count] = k0 * (ctin - Lp/sqrt((x-ox)^2+(y-oy)^2+Lp^2))

if((x < 0) || (x > xmax) || (y < 0) || (y > ymax))
re[count]=0
else
re[count]=wv[x][y]
dummy[x][y]=v_max
endif
endfor

killwaves xp, yp

end // StrProf

```



## C. Eigene Publikationen und Präsentationen

Der Autor der vorliegenden Dissertation war an folgenden Publikationen als Erst- oder Koautor beteiligt:

1. **A. Janzen**, I. Dumkow, M. Horn von Hoegen, *Thermal activation of dislocation array formation*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2387 (2001).
2. Th. Schmidt, R. Kröger, T. Clausen, J. Falta, **A. Janzen**, M. Kammler, P. Kury, P. Zahl, M. Horn-von Hoegen, *Surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111): Beyond the surface*, Appl. Phys. Lett. **86**, 111910 (2005).
3. Th. Schmidt, R. Kröger, J. I. Flege, T. Clausen, J. Falta, **A. Janzen**, P. Zahl, P. Kury, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, *Less Strain Energy despite Fewer Misfit Dislocations: The Impact of Ordering*, Phys. Rev. Lett. **96**, 066101 (2006).
4. **A. Janzen**, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation*, Surf. Sci. **600**, 4094 (2006).
5. B. Krenzer, **A. Janzen**, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *Thermal boundary conductance in heterostructures studied by ultrafast electron diffraction*, New J. Phys. **8**, 190 (2006).
6. **A. Janzen**, B. Krenzer, O. Heinz, P. Zhou, D. Thien, A. Hanisch, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013906 (2007).

Teile dieser Dissertation sind bereits in den unter 4-6 aufgelisteten Publikationen veröffentlicht worden. Die Publikationen 1-3 stehen nicht in direktem Zusammenhang mit dieser Dissertation.

Darüber hinaus war der Autor mit den folgenden Vorträgen und Posterbeiträgen auf Konferenzen vertreten:<sup>1</sup>

1. **A. Janzen**, I. Dumkow, M. Horn-von Hoegen, *Ge(111) auf Si(111): SPALEED-Untersuchungen des Wachstums der ersten Monolagen bei Surfactant-modifizierter Epitaxie*, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Hamburg (2001)

---

<sup>1</sup>Die Liste ist nicht vollständig, es fehlen z.B. zwei Vorträge im Seminar für Oberflächenphysik der Universität Essen und einige Poster, die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“ präsentiert wurden. Die meisten Beiträge sind jedoch aufgeführt.

2. Th. Schmidt, T. Clausen, J. Falta, M. Kammler, P. Zahl, P. Kury, **A. Janzen**, M. Horn-von Hoegen, *Periodische Versetzungsnetzerke von Ge-Filmen auf Si(111)*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Hamburg (2001)
3. I. Dumkow, **A. Janzen**, M. Horn-von Hoegen, *Ge(111) auf Si(111): SPAL-LEED-Untersuchungen des Wachstums der ersten Monolagen bei Surfactant-modifizierter Epitaxie*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Hamburg (2001)
4. **A. Janzen**, *Auf dem Weg zum zeitaufgelösten ps-LEED*, Vortrag, NRW-Doktorandentreffen Oberflächenphysik- und chemie, Essen-Werden (2001)
5. **A. Janzen**, M. Horn-von Hoegen, *Konzeption eines LEED-Experimentes mit ps-Zeitauflösung*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg (2002)
6. R. Kröger, Th. Schmidt, P.L. Ryder, J. Falta, **A. Janzen**, M. Horn-von Hoegen, *Surfactant mediated growth of Ge-films on (111) Si - Microstructural analysis of defects and strain*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Dresden (2003)
7. **A. Janzen**, *Auf dem Weg zum zeitaufgelösten ps-LEED ... the nightmare continues*, Vortrag, Mitarbeiterworkshop des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“, Essen-Werden (2003)
8. **A. Janzen**, M. Sarajlic, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Design and Construction of a Pulsed 10 keV-ps-Electron Gun*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Hamburg (2004)
9. **A. Janzen**, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Design and Construction of a Pulsed 10 keV-ps-Electron Gun*, Vortrag, Mitarbeiterworkshop des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“, Hattingen (2004)
10. **A. Janzen**, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Dynamics at surfaces after intense electronic excitation*, Poster, Internationaler Workshop des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“, Schloß Eichholz/Wesseling (2004)
11. **A. Janzen**, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Time-Resolved Reflection High-Energy Electron Diffraction - First Experiments on Clean and Bi-covered Si Surfaces*, Poster, Frühjahrstagung der DPG, Berlin (2005)
12. B. Krenzer, **A. Janzen**, M. Horn-von Hoegen, *Temporal evolution of surface structures after fs-laserpulse excitation*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Berlin (2005)
13. B. Krenzer, **A. Janzen**, B. Rethfeld, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast Electron Diffraction from Surfaces*, Vortrag, European Conference on Surface Science (ECOSS), Berlin (2005)
14. **A. Janzen**, B. Krenzer, R. Khanafer, A. Hanisch, M. Horn-von Hoegen, *Verstehen Sie Wärmeleitung?*, Mitarbeiterworkshop des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“, Witten-Bommerholz (2005)

- 
15. **A. Janzen**, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *Wärmeleitfähigkeit der Bi/Si(001)-Grenzfläche*, 1st National Workshop on Time-Resolved PEEM, Universität Duisburg-Essen (2005)
  16. **A. Janzen**, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *Heat Transport in Ultrathin Bi-Films on Si(001)*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Dresden (2006)
  17. B. Krenzer, **A. Janzen**, A. Hanisch, M. Wielens, M. Horn-von Hoegen, *Thermal Boundary Conductance of Solid-Solid Interfaces*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Dresden (2006)
  18. R. Khanafer, **A. Janzen**, B. Krenzer, G. Jnawali, H. Hattab, M. Horn-von Hoegen, *Surface Debye Temperature of Thin Bi(111) on Si(001)*, Vortrag, Frühjahrstagung der DPG, Dresden (2006)
  19. **A. Janzen**, A. Hanisch, M. Wielens, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast Electron Diffraction*, Mitarbeiterworkshop des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“, Witten-Bommerholz (2006)
  20. **A. Janzen**, B. Krenzer, M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast Electron Diffraction: Heating of thin, epitaxial Bi-Films on Si(001)*, Poster, International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS 8), München (2006) – Mit dem Posterbeitrag war eine Nominierung für den „Young Scientist Award“ der Konferenz verbunden.





# Literaturverzeichnis

- [1] M. Aeschlimann, *Elektronische Relaxation in Metallen*, Femtosekunden und Nano-eV – Dynamik in kondensierter Materie, Vorlesungsmanuskripte zum 31. Ferienkurs, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 2000.
- [2] M. Aeschlimann, E. Hull, J. Cao, C. A. Schmittenmaer, L. G. Jahn, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, D. A. Mantell, M. R. Scheinfein, *A picosecond electron gun for surface analysis*, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995), 1000.
- [3] J. Aldag, R. M. Stern, *Surface Thermal Diffuse Scattering from Tungsten*, Phys. Rev. Lett. **14** (1965), 857.
- [4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Hault-Saunders Int. Ed., 1976.
- [5] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27** (1983), 985.
- [6] B. A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Band II, John Wiley & Sons Inc., New York, 1973.
- [7] T. Ayalew, *SiC Semiconductor Devices – Technology, Modeling, and Simulation*, Dissertation, Technische Universität Wien, 2004.
- [8] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, R. J. D. Miller, *Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets*, J. Appl. Phys. **92** (2002), 1643.
- [9] A. Bannani, C. A. Bobisch, R. Möller, *Studies on the Bi/Si(100)-(2x1) interface*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008), 032111.
- [10] R. F. Barnes, M. G. Lagally, M. B. Webb, *Multiphonon Scattering of Low-Energy Electrons*, Phys. Rev. **171** (1968), 627.
- [11] P. Baum, A. H. Zewail, *Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **103** (2006), 16105.
- [12] J. H. Bechtel, *Heating of solid targets with laser pulses*, J. Appl. Phys. **46** (1975), 1585.
- [13] P. S. Bechtold, *Ultrakurze Laserimpulse: Erzeugung, Handhabung, Nachweis*, Femtosekunden und Nano-eV, Band 31. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, 2000.

- [14] J. G. Beesley, *Time Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy on Solids and Adsorbates*, Dissertation, Technical University of Kaiserslautern, Germany, May 2003.
- [15] L. De Bellis, P. E. Phelan, R. S. Prasher, *Variations of Acoustic and Diffuse Mismatch Models in Predicting Thermal-Boundary Resistance*, J. Thermophys. Heat Transf. **14** (2000), 144.
- [16] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [17] D. Boschetto, T. Garl, A. Rousse, E.G. Gamaly, A.V. Rode, *Lifetime of optical phonons in fs-laser excited bismuth*, Appl. Phys. A **92** (2008), 873.
- [18] W. Braun, *Applied RHEED*, Springer Tracts in Modern Physics, Band 154, Springer, Berlin, 1999.
- [19] P. H. Bucksbaum, *X-ray Movies of Wiggling Crystals*, Science **306** (2004), 1691.
- [20] J. Callaway, *Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures*, Phys. Rev. **113** (1959), 1046.
- [21] M. J. Cardillo, G. E. Becker, *Diffraction of He Atoms at a Si(100) Surface*, Phys. Rev. Lett. **40** (1978), 1148.
- [22] M. J. Cardillo, G. E. Becker, *Diffraction of He at the reconstructed Si(100) surface*, Phys. Rev. B **21** (1980), 1497.
- [23] M. Cardona, D. L. Greenaway, *Optical Properties and Band Structure of Group IV-VI and Group V Materials*, Phys. Rev. **133** (1964), A1685.
- [24] D. G. Castner, G. A. Somorjai, J. E. Black, D. Castiel, R. F. Wallis, *Surface Debye temperatures of rhodium (100) and (111) surfaces*, Phys. Rev. B **24** (1981), 1616.
- [25] D. J. Chadi, *Stabilities of Single-Layer and Bilayer Steps on Si(001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 1691.
- [26] J. D. N. Cheeke, H. Ettinger, B. Herbräl, *Analysis of heat transfer between solids at low temperatures*, Can. J. Phys. **54** (1976), 1749.
- [27] G. Chen, R. Yang, X. Chen, *Nanoscale Heat Transfer and Thermal-Electric Energy Conversion*, J. Phys. IV **125** (2005), 499.
- [28] T. K. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, E. P. Ippen, *Impulsive excitation of coherent phonons observed in reflection in bismuth and antimony*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990), 1004.
- [29] J. R. Christman, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 1992.
- [30] A. N. Cleland, *Foundations of Nanomechanics*, Springer, Berlin, 2003.
- [31] W. Cochran, *The Dynamics of Atoms in Crystals*, The Structure and Properties of Solids, Edward Arnold Ltd., London, 1973.

- 
- [32] M. H. Cohen, *Energy Bands in the Bismuth Structure. I. A Nonellipsoidal Model for Electrons in Bi*, Phys. Rev. **121** (1961), 387.
- [33] Chemical Rubber Company, *Properties of Solids*, CRC Handbook of Chemistry and Physics (D. R. Lide, ed.), CRC Press, Boca Raton, 80th ed., 1999.
- [34] G. Comsa, *Coherence Length and/or Transfer Width?*, Surf. Sci. **8** (1979), 57.
- [35] D. J. Chadi, *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43** (1979), 43.
- [36] J. Dabrowski, M. Scheffler, *Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2x1) surface*, Appl. Surf. Sci. **56-58** (1991), 15.
- [37] M. Dantus, S. B. Kim, J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Ultrafast Electron Diffraction. 5. Experimental Time Resolution and Applications*, J. Phys. Chem. **98** (1994), 2782.
- [38] P. L. de Vries, *Computerphysik*, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 1995.
- [39] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum, R. Merlin, *Dynamics and coherent control of high-amplitude optical phonons in bismuth*, Phys. Rev. B **64** (2001), 092301.
- [40] A. J. Dekker, *Solid State Physics*, MacMillan, London, 1970.
- [41] D. N. Denzler, *Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energierelaxation in Metallen*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1999.
- [42] M. C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, second edition ed., Springer, Berlin, 1996.
- [43] R. Duffy, T. Dao, Y. Tamminga, K. van der Tak, F. Roozeboom, E. Augendre, *Group III and V impurity solubilities in silicon due to laser, flash and solid-phase-epitaxial-regrowth anneals*, Appl. Phys. Lett. **89** (2006), 071915.
- [44] D. J. Eaglesham, S. D. Berger, *Energy Filtering the "Thermal Diffuse" Background in Electron Diffraction*, Ultramicroscopy **53** (1994), 319.
- [45] D. E. Eastman, *Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals*, Phys. Rev. B **2** (1970), 1.
- [46] H. E. Elsayed-Ali, J. W. Herman, *Picosecond time-resolved surface-lattice temperature probe*, Appl. Phys. Lett. **57** (1990), 1508.
- [47] H. E. Elsayed-Ali, G. A. Mourou, *Picosecond reflection high-energy electron diffraction*, Appl. Phys. Lett. **52** (1988), 103.
- [48] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, G. A. Mourou, *Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 1212.

- [49] W. C. Fan, A. Ignatiev, N. J. Wu, *Growth of bismuth on the Si(100) surface: AES and LEED study*, Surf. Sci. **235** (1990), 169.
- [50] W. C. Fan, N. J. Wu, A. Ignatiev, *Determination of a Bi-induced (1x1) structure of the Si(100) surface*, Phys. Rev. B **45** (1992), 14167.
- [51] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [52] D. M. et al. Fritz, *Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid's Interatomic Potential with X-rays*, Science **315** (2007), 633.
- [53] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, P. H. Sutter, *Transport Properties of Bismuth Single Crystals*, J. Appl. Phys. **34** (1963), 144.
- [54] C. F. Gallo, R. C. Miller, P. H. Sutter, Jr. R. W. Ure, *Bipolar Electronic Thermal Conductivity in Semimetals*, J. Appl. Phys. **33** (1962), 3144.
- [55] N. Garcia, Y. H. Kao, M. Strongin, *Galvanomagnetic Studies of Bismuth Films in the Quantum-Size-Effect Region*, Phys. Rev. B **5** (1972), 2029.
- [56] T. Garl, E. G. Gamaly, D. Boschetto, A. V. Rode, B. Luther-Davies, A. Rousse, *Birth and decay of coherent optical phonons in femtosecond-laser-excited bismuth*, Phys. Rev. B **78** (2008), 134302.
- [57] Prof. Dr. K.-H. Gericke, *Molekülspektroskopie und Quantenchemie*, Vorlesungs-Manuskript (TU Braunschweig), 2005.
- [58] C. J. Glassbrenner, G. A. Slack, *Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point*, Phys. Rev. **134** (1964), 1058.
- [59] X. Gonze, J.-P. Michenaud, J.-P. Vigneron, *First-principles study of As, Sb and Bi electronic properties*, Phys. Rev. B **41** (1990), 11827.
- [60] R. M. Goodman, H. H. Farrell, G. A. Somorjai, *Mean Displacement of Surface Atoms in Palladium and Lead Single Crystals*, J. Chem. Phys. **48** (1968), 1046.
- [61] R. M. Goodman, G. A. Somorjai, *Low-Energy Electron Diffraction Studies of Surface Melting and Freezing of Lead, Bismuth, and Tin Single-Crystal Surfaces*, J. Chem. Phys. **52** (1970), 6325.
- [62] J. Großer, *Einführung in die Teilchenoptik*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1983.
- [63] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
- [64] H. E. Elsayed-Ali, P. M. Weber, *Time-resolved surface electron diffraction*, Time-resolved Diffraction (J. R. Helliwell, P. M. Rentzepis, eds.), Clarendon Press, 1997, S. 284.

- 
- [65] H. R. Philipp, E. A. Taft, *Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV*, Phys. Rev. **120** (1960), 37.
- [66] H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, *Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Opt. Soc. Am. **65** (1975), 742.
- [67] A. Hanisch, M. Wielens, B. Krenzer, persönliche Mitteilung, 2006.
- [68] M. Hase, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Ushida, S. Hishita, *Dephasing of coherent phonons by lattice defects in bismuth films*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 1258.
- [69] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, K. Sakai, *Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses*, Phys. Rev. B **58** (1998), 5448.
- [70] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, M. Hangyo, *Optical control of coherent optical phonons in bismuth films*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 2474.
- [71] ———, *Optical control of coherent optical phonons in bismuth films*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996), 2474.
- [72] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, H. Shigekawa, *How to fabricate a defect free Si(001) surface*, J. Vac. Sci. Technol. A **18** (2000), 1933.
- [73] H. Hattab, *SPA-LEED- und AFM-Untersuchungen zum Wachstum dünner Bi-Filme auf Si(001)*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [74] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [75] J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, M.-C. Wu, *Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 216801.
- [76] J. W. Herman, H. E. Elsayed-Ali, *Time-Resolved Study of Surface Disorder of Pb(110)*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 2952.
- [77] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, Phys. Rev. B **47** (1993), 16631.
- [78] F. J. Himpsel, D. E. Eastman, *Photoemission studies of intrinsic surface states on Si(100)*, J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979), 1297.
- [79] Ph. Hofmann, *The Surfaces of Bismuth: Structural and Electronic Properties*, Dissertation, Universität Aarhus, Dänemark, November 2005.
- [80] ———, *The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties*, Prog. Surf. Sci. **81** (2006), 191.

- [81] M. G. Holland, *Analysis of Lattice Thermal Conductivity*, Phys. Rev. **132** (1963), 2461.
- [82] Y. Horio, Y. Hashimoto, A. Ichimiya, *A New Type of RHEED Apparatus Equipped with an Energy Filter*, Appl. Surf. Sci. **100/101** (1996), 292.
- [83] M. Horn von Hoegen, *Growth of Semiconductor Layers Studied by Spot Profile Analysing Low-Energy Electron Diffraction*, Z. Kristallogr. **214** (1999), 591–629 und 684–721.
- [84] M. Horn-von Hoegen, persönliche Mitteilung, 2009.
- [85] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Press, Berlin, 1986.
- [86] K. Hricovini, G. Le Lay, A. Kahn, A. Taleb-Ibrahimi, J. E. Bonnet, *Initial stages of Schottky-barrier formation of Bi/Si(111) and Bi/Si(100) interfaces*, Appl. Surf. Sci. **56-58** (1992), 259.
- [87] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, 1982.
- [88] Virginia Semiconductor Inc., VSI Technology Library von Virginia Semiconductors ([www.virginiasemi.com](http://www.virginiasemi.com)).
- [89] K. Ishioka, M. Kitajima, O. V. Misochko, *Temperature dependence of coherent  $A_{1g}$  and  $E_g$  phonons of bismuth*, J. Appl. Phys. **100** (2006), 093501.
- [90] J.-P. Issi, *Low Temperature Transport Properties of the Group V Semimetals*, Aust. J. Phys. **32** (1979), 585.
- [91] J. Boneß, H.-G. Rubahn, *Geblitzte Oberflächen*, PiuZ **3** (2000), 121.
- [92] A. Janzen, B. Krenzer, O. Heinz, P. Zhou, D. Thien, A. Hanisch, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, *A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces*, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007), 013906.
- [93] A. Janzen, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn von Hoegen, *Ultrafast Electron Diffraction at Surfaces After Laser Excitation*, Surf. Sci. **600** (2006), 4094.
- [94] G. Jnawali, H. Hattab, C. A. Bobisch, A. Bernhart, E. Zubkov, C. Deiter, T. Weisemoeller, F. Bertram, J. Wollschläger, R. Möller, M. Horn-von Hoegen, *Epitaxial Growth of Bi(111) on Si(001)*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7** (2009), 441.
- [95] G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer, M. Horn von Hoegen, *Lattice accomodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM*, Phys. Rev. B **74** (2006), 195340.
- [96] G. Jnawali, B. Krenzer, persönliche Mitteilung, 2006.

- 
- [97] F. Jona, *Low-energy Electron Diffraction Study of Surfaces of Antimony and Bismuth*, Surf. Sci. **8** (1967), 57.
- [98] E. R. Jones, J. T. McKinney, M. B. Webb, *Surface Lattice Dynamics of Silver. I. Low-Energy Electron Debye-Waller Factor*, Phys. Rev. **151** (1966), 476.
- [99] H. Jones, *Applications of the Bloch Theory to the Study of Alloys and of the Properties of Bismuth*, Proc. Roy. Soc. (London) **A147** (1934), 396.
- [100] H. Jupnik, *Photoelectric Properties of Bismuth*, Phys. Rev. **60** (1941), 884.
- [101] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, M. Nakayama, *Order-disorder transition on the Si(001) surface: Critical role of dimer defects*, Phys. Rev. B **49** (1994), 14774.
- [102] M. Kammler, *Heteroepitaxie auf Silizium mit Adsorbaten*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.
- [103] A. Kawazu, T. Otsuki, G. Tominaga, *Growth of Bismuth Layers on Si(100) Surfaces*, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981), 553.
- [104] R. Khanafer, *Charakterisierung und Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur dünner Bi-Filme auf Si(001) mittels LEED*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [105] W. E. King, G. H. Campbell, A. Frank, B. Reed, J. F. Schmerge, B. J. Siwick, B. C. Stuart, P. M. Weber, *Ultrafast electron microscopy in materials science, biology, and chemistry*, J. Appl. Phys. **97** (2005), 111101.
- [106] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 1996.
- [107] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser*, 6th ed., B. G. Teubner, Wiesbaden, 2005.
- [108] I. Ya. Korenblit, M. E. Kuznetsov, V. M. Muzhdaba, S. S. Shalyt, *Electron Heat Conductivity and the Wiedemann-Franz Law for Bi*, Sov. Phys. JETP **30** (1970), 1009.
- [109] I. F. Koval, P. V. Melnik, N. G. Nakhodkin, M. Y. Pyatnitski, T. V. Afanasieva, *Adsorption of bismuth on Si(001) studied by AES, REELS and mass spectrometry*, Surf. Sci. **331-333** (1995), 585.
- [110] B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, Th. Payer, S. Möllenbeck, O. Osmani, M. Kammler, R. Meyer, M. Horn-von Hoegen, *Phonon confinement effects in ultrathin epitaxial bismuth films on silicon studied by time-resolved electron diffraction*, Phys. Rev. B **80** (2009).
- [111] B. Krenzer, A. Janzen, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn von Hoegen, *Thermal boundary conductance in heterostructures studied by ultrafast electron diffraction*, New J. Phys. **8** (2006), 190.

- [112] H. Landolt, *Group III: Condensed Matter*, Numerical data and functional relationships in science and technology (O. Madelung, ed.), Landolt/Börnstein, Band 41, Springer, Berlin, 1998.
- [113] A. P. Lenham, D. M. Treherne, R. J. Metcalfe, *Optical Properties of Antimony and Bismuth Crystals*, J. Opt. Soc. Am. **55** (1965), 1072.
- [114] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, *Ultrafast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)*, Appl. Phys. A **78** (2004), 165.
- [115] W. A. Little, *The Transport of Heat between Dissimilar Solids at Low Temperatures*, Can. J. Phys. **37** (1959), 334.
- [116] V. A. Lobastov, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *Four-dimensional ultrafast electron microscopy*, PNAS **102** (2005), 7069.
- [117] H.-K. Lyeo, D. G. Cahill, *Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials*, Phys. Rev. B **73** (2006), 144301.
- [118] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3rd ed., Springer, Berlin, 1995.
- [119] M. Bauer, M. Aeschlimann, *Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **124** (2002), 225.
- [120] M. Gajdardziska-Josifovska, J. M. Cowley, *Brillouin Zones and Kikuchi Lines for Crystals under Electron Channeling Conditions*, Acta Cryst. A **47** (1991), 74.
- [121] M. Kubota, Y. Murata, *Streak patterns in low-energy electron diffraction on Si(001)*, Phys. Rev. B **49** (1994), 4810.
- [122] M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, *Ultrafast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)*, Appl. Phys. A **78** (2004), 165.
- [123] M. P. Sheah, W. A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surf. Interface Anal. **1** (1979), 2.
- [124] M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann, *Metallic nature of the symmetric dimer model of Si(001)-(2x1)*, Phys. Rev. B **52** (1995), 13753.
- [125] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer, Berlin, 1996.
- [126] O. Madelung, *Semiconductor Basic Data*, 2 ed., Springer Press, 1996.
- [127] W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Press, Heidelberg, 2005.
- [128] R. Matsuo, H. Suzuki, *Effect of Plastic Deformation on the Thermal Conductivity of Bismuth Crystals*, J. Phys. Soc. Japan **41** (1976), 1692.



- 
- [129] J. T. McKinney, E. R. Jones, M. B. Webb, *Surface Lattice Dynamics of Silver II. Low-Energy Electron Thermal Diffuse Scattering*, Phys. Rev. **160** (1967), 523.
- [130] H. J. McSkimin, P. Andreatch, *Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25.0° C and −195.8° C*, J. Appl. Phys. **35** (1964), 2161.
- [131] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970.
- [132] J. Miklowitz, *The theory of elastic waves and waveguides*, North-Holland, Amsterdam, 1978.
- [133] G. Moos, *Relaxationsdynamik photoangeregter Elektronen in Graphit (HOPG) und Kohlenstoff-Nanotubes*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1999.
- [134] G. Mourou, S. Williamson, *Picosecond electron diffraction*, Appl. Phys. Lett. **41** (1982), 44.
- [135] B. Müller, M. Henzler, *Comparison of reflection high-energy electron diffraction and low-energy electron diffraction using high-resolution instrumentation*, Surf. Sci. **389** (1997), 338.
- [136] E. A. Murphy, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Herman, *Superheating of Bi(0001)*, Phys. Rev. B **48** (1993), 4921.
- [137] H. Mönig, J. Sun, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl, Ph. Hofmann, *Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations*, Phys. Rev. B **72** (2005), 085410.
- [138] B. Müller, *Profilanalyse bei der Reflexionselektronenbeugung (RHEED): elastische und inelastische Streuung*, Dissertation, Universität Hannover, 1994.
- [139] B. Müller, V. Zielasek, *Inelastic Scattering in Reflection High-Energy Electron Diffraction from Si(111)*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 4393.
- [140] R. J. Needs, R. M. Martin, O. H. Nielsen, *Total-energy calculation of the structural properties of the group-V element arsenic*, Phys. Rev. B **33** (1986), 3778.
- [141] H. Nienhaus, *Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces*, Surf. Sci. Rep. **45** (2002), 1.
- [142] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, M. R. Querry, *Optical properties of Au, Ni, and Pb at submillimeter wavelengths*, Appl. Opt. **26** (1987), 744.
- [143] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, Phys. Rev. B **6** (1972), 4370.
- [144] P. Krüger, J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 1155.

- [145] E. D. Palik (ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Band 3, S. S. 260 ff., Academic Press, San Diego, 1998.
- [146] H. Park, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, J. Cao, *Mechanism of coherent acoustic phonon generation under nonequilibrium conditions*, Phys. Rev. B **72** (2005), 100301(R).
- [147] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [148] T. Pelka, *Zeitaufgelöste Reflexprofilanalyse von Wismut auf Silizium*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [149] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, 1974.
- [150] H. Petek, S. Ogawa, *Femtosecond Time-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals*, Prog. Surf. Sci. **56** (1997), 239.
- [151] P. E. Phelan, *Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High-Tc Superconductors*, J. Heat Transf. **120** (1998), 37.
- [152] R. O. Pohl, B. Stritzker, *Phonon Scattering at Crystal Surfaces*, Phys. Rev. B **25** (1982), 3608.
- [153] R. S. Prasher, P. E. Phelan, *A Scattering-Mediated Acoustic Mismatch Model for the Prediction of Thermal Boundary Resistance*, J. Heat Transf. **123** (2001), 105.
- [154] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C – The Art of Scientific Programming*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [155] B. L. Qian, H. E. Elsayed-Ali, *Electron pulse broadening due to space charge effects in a photoelectron gun for electron diffraction and streak camera systems*, J. Appl. Phys. **91** (2002), 462.
- [156] R. A. Wolkow, *Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 2636.
- [157] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk, *Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au*, Phys. Rev. B **51** (1995), 11433.
- [158] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Scanning tunneling microscopy of Si(001)*, Phys. Rev. B **34** (1986), 5343.
- [159] R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C.-Y. Ruan, A. H. Zewail, *Ultrafast Electron Diffraction (UED): A New Development for the 4D Determination of Transient Molecular Structures*, Helv. Chim. Acta **86** (2003), 1763.
- [160] I. E. Radu, *Ultrafast Electron, Lattice and Spin Dynamics on Rare-Earth Metal Surfaces*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2006.

- 
- [161] A. A. Ramadan, A. M. El-Shabiny, N. Z. El-Sayed, *Size-dependent structural characteristics of thin bismuth films*, Thin Solid Films **209** (1992), 32.
- [162] A. Ramstad, G. Brocks, P. J. Kelly, *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*, Phys. Rev. B **51** (1995), 14504.
- [163] P. Reddy, K. Castelino, A. Majumdar, *Diffuse Mismatch Model of Thermal Boundary Conductance Using Exact Phonon Dispersion*, Appl. Phys. Lett. **87** (2005), 211908.
- [164] D. A. Reis, *A film of picosecond vibrations of a film*, Solid State Commun. **136** (2005), 564.
- [165] H. M. Rosenberg, *The solid state*, 3rd ed. ed., Oxford University Press, Oxford, 1978.
- [166] S. Gosavi, J. M. McCarthy, J. L. House, B. G. Scholte van Mast, G. Janaway, C. N. Berglund, *Stability improvement at high emission densities for gold thin film photocathodes used in advanced electron beam lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B **19** (2001), 2591.
- [167] S. Williamson, G. Mourou, J. C. M. Li, *Time-Resolved Laser-Induced Phase Transformation in Aluminium*, Phys. Rev. Lett. **52** (1984), 2364.
- [168] R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*, J. Chem. Phys. **30** (1959), 917.
- [169] Th. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, E. Bauer, *SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging*, Surf. Rev. Lett. **5** (1998), 1287.
- [170] R. F. Service, *Battle to Become the Next-Generation X-ray Source*, Science **298** (2002), 1356.
- [171] R. I. Sharp, E. Warming, *The Lattice Dynamics of Antimony*, J. Phys. F **1** (1971), 570.
- [172] Siwick, B. J., Dwyer, J. R., Jordan, R. E., Miller, R. J. D., *An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction*, Science **302** (2003), 1382.
- [173] N. V. Smith, *Optical constants of Rubidium and Cesium from 0.5 to 4.0 eV*, Phys. Rev. B **2** (1970), 2840.
- [174] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, *Momentbilder atomarer Strukturen*, Physik Journal **3** (2004), 49.
- [175] G. Steinmeyer, D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, U. Keller, *Frontiers in Ultrashort Pulse Generation: Pushing the Limits in Linear and Nonlinear Optics*, Science **286** (1999), 1507.

- [176] R. J. Stoner, H. J. Maris, *Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K*, Phys. Rev. B **48** (1993), 16373.
- [177] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [178] E. T. Swartz, R. O. Pohl, *Thermal Resistance at Interfaces*, Appl. Phys. Lett. **51** (1987), 2200.
- [179] E. T. Swartz, R. O. Pohl, *Thermal boundary resistance*, Rev. Mod. Phys. **61** (1989), 605.
- [180] B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb, M. G. Lagally, *Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989), 2901.
- [181] T. Tabata, T. Aruga, Y. Murata, *Order-disorder transition on Si(001):  $c(4 \times 2)$  to  $(2 \times 1)$* , Surf. Sci. Lett. **179** (1987), L63.
- [182] T. Tsang, T. Srinivasan-Rao, J. Fischer, *Surface-plasmon field-enhanced multiphoton photoelectric emission from metals films*, Phys. Rev. B **43** (1991), 8870.
- [183] P. Taborék, D. Goodstein, *Phonon Reflection at a Sapphire-Vacuum Interface*, J. Phys. C **12** (1979), 4737.
- [184] U. Keller, *Recent developments in compact ultrafast lasers*, Nature **424** (2003), 831.
- [185] M. Uda, A. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Fujimoto, *Work function of polycrystalline Ag, Au and Al*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **88-91** (1998), 643.
- [186] C. Uher, H. J. Goldsmid, *Separation of the Electronic and Lattice Thermal Conductivities in Bismuth Crystals*, phys. stat. sol. (b) **65** (1974), 765.
- [187] V. Zielasek, A. Büssenschütt, M. Henzler, *Low-energy electron thermal diffuse scattering from Al(111) individually resolved in energy and momentum*, Phys. Rev. B **55** (1997), 5398.
- [188] J. van Heys, *Ab initio-Rechnungen zur Oberflächenspannung partiell mit Wasserstoff bedeckter Silizium-Oberflächen*, Diplomarbeit, Universität Essen, 2002.
- [189] B. van Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices and Heterojunctions*, Online-Vorabversion der Printausgabe (Prentice Hall, 2008) unter <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/>, 2008.
- [190] D. von der Linde, *A Picosecond View of Melting*, Science **302** (2003), 1345.
- [191] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, 1990.
- [192] W. Weber, *New Bond-Charge Model for the Lattice Dynamics of Diamond-Type Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **33** (1974), 371.
- [193] C. Wehenkel, B. Gauthé, *Electron Energy Loss Spectra and Optical Constants of Bismuth*, Solid State Commun. **15** (1974), 555.

- 
- [194] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, T. Fauster, M. Rohlfing, *Electronic structure and electron dynamics at Si(100)*, Appl. Phys. A **80** (2005), 995.
- [195] G. K. White, *Thermal expansion of trigonal elements at low temperatures: As, Sb and Bi*, J. Phys. C **5** (1972), 2731.
- [196] J. C. Williamson, J. Cao, H. Ihee, H. Frey, A. H. Zewail, *Clocking transient chemical changes by ultrafast electron diffraction*, Nature **386** (1997), 159.
- [197] J. C. Williamson, M. Dantus, S. B. Kim, A. H. Zewail, *Ultrafast diffraction and molecular structure*, Chem. Phys. Lett. **196** (1992), 529.
- [198] J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Ultrafast electron diffraction. Velocity mismatch and temporal resolution in crossed-beam experiments*, Chem. Phys. Lett. **209** (1993), 10.
- [199] A. Q. Wu, X. Xu, *Coherent phonon excitation in bismuth*, Appl. Surf. Sci. **253** (2007), 6301.
- [200] M. N. Wybourne, J. K. Wigmore, *Phonon Spectroscopy*, Rep. Prog. Phys. **51** (1988), 923.
- [201] X. Jiang, C. N. Berglund, A. E. Bell, W. A. Mackie, *Photoemission from gold thin films for application in multiphotocathode arrays for electron beam lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998), 3374.
- [202] J. L. Yarnell, J. L. Warren, R. G. Wenzel, S. H. Koenig, *Phonon Dispersion Curves in Bismuth*, IBM J. Res. Dev. **8** (1964), 234.
- [203] P. Zahl, *Oberflächenspannung auf Si(111): Heteroepitaxie von Ge und CaF<sub>2</sub>, Adsorption von H und Sb*, Dissertation, University of Hannover, Germany, 2000.
- [204] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Theory for displacive excitation of coherent phonons*, Phys. Rev. B **45** (1992), 768.
- [205] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104** (2000), 5660.
- [206] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford University Press, 1960.



# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen für die Möglichkeit, unter seiner Anleitung promovieren zu können und für die interessante, herausfordernde und in vielerlei Hinsicht lehrreiche Aufgabe, mit der er mich betraut hat. Darüber hinaus danke ich ihm für seine Geduld und die Bereitschaft, mir während meines Sommerurlaubs 2008 und 2009 in seiner Arbeitsgruppe einen Schreibtisch und ein offenes Ohr zu schenken.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Horn-von Hoegen danke ich für die im Allgemeinen angenehme Arbeitsatmosphäre. Speziell möchte ich mich bei Dr. Rüdiger Hild und Dr. Peter Kury bedanken, die mir besonders in der Frühphase des Projektes mit zahlreichen wertvollen Ratschlägen weitergeholfen haben. Dr. Frank Meyer-zu Heringdorf hat mich bezüglich der Herstellung der Photokathoden in kürzester Zeit mit einem Konzept und der Hilfe beim Herstellen der Cu-Masken „auf die Spur gesetzt“ und mir zusammen mit Dr. Dagmar Thien geholfen, die PEEM-Experimente durchzuführen. Christian Wiethoff, Thomas Payer und Dr. Tino Roll haben mir bei der Herstellung einer Bi/Si(001)-Probe und der anschließenden Charakterisierung mit dem AFM geholfen. Dr. Giriraj Jnawali und Hichem Hattab haben einige ihrer schönen Ergebnisse über die Präparation „perfekter“ Bi-Filme auf Si(001) mit mir geteilt. Prof. Dr. Eckhard Pehlke und Dr. Jan van Heys danke ich für einige Diskussionen zur optischen Anregung des  $c(4 \times 2)$ - $(2 \times 1)$ -Phasenübergangs der Si(001)-Oberfläche.

Den Mitgliedern der mittlerweile mehr als 10 Personen umfassenden UED-Mannschaft (Ehemalige inklusive) danke ich für die nette Zusammenarbeit, sofern wir einen zeitlichen Überlapp miteinander hatten, und für die Erzeugung vieler schöner Ergebnisse, über die ich mich „fremdfreue“. Dr. Anja Hanisch-Blicharski und ihrem Mann Peter danke ich für die Unterkunft, die sie mir bei meinem „Urlaub“ 2008 gewährt haben. Eine ganz besondere Erwähnung verdient Dr. Boris Krenzer, der das UED-Projekt engagiert vorangetrieben hat, auch wenn wir dabei ab und zu unterschiedlicher Meinung waren. Boris hat mir freundlicherweise seine Rechnungen zum AMM-Modell für die vorliegende Arbeit überlassen. Er hat mir auch, neben Eckhard Pehlke, vorbildlich demonstriert, wie selbstkritische wissenschaftliche Arbeit erledigt werden sollte.

Ein ganz herzliches Dankeschön gilt meinen „Kindermädchen“ Dr. Ping Zhou, Dr. Oliver Heinz und Dr. Stephan Kähle für ihre Unterstützung bei der Nutzung des Lasersystems der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dietrich von der Linde und beim Aufbau der optischen Komponenten. Herr von der Linde hat mich nicht nur in seinem Labor arbeiten lassen, sondern sich freundlicherweise auch bereit erklärt, neben Herrn Prof. Dr. Stefan Thomae als Koreferent dieser Dissertation zu fungieren.

Herrn Prof. Dr. Martin Aeschlimann und Herrn Prof. Dr. Hermann Nienhaus danke ich für sachdienliche Hinweise zum Thema zeitaufgelöste Elektronenbeugung (Herr Aeschlimann) und zur Schottky-Barriere an der Bi/Si(001)-Grenzfläche (Herr Nienhaus).

Ich danke den Mitarbeitern der optischen und der mechanischen Werkstatt der Universität Essen, insbesondere Herrn Ney, Herrn Jerman und dem leider früh verstorbenen

Frank Matthes, für die angenehme Zusammenarbeit.

Während unserer gemeinsamen Zeit an der Universität haben Michael Lindenblatt und ich viele schöne und auch ein paar weniger schöne Dinge miteinander erlebt, die wir in der Regel bei einem Glas Bier, einer Partie Kicker oder Billard und einer Unmenge eigenwilliger Wortwitze im „Café Nord“ aufgearbeitet haben. Ohne Dich hätte das alles viel weniger Spaß gemacht!

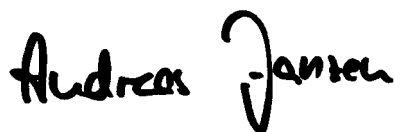
Ich danke meiner Familie, insbesondere meiner Mutter und meinem verstorbenen Vater, für die moralische und finanzielle Unterstützung meines Studiums und der Doktorarbeit. Dasselbe gilt für meine Freundin Carmen, die meine regelmäßig wiederkehrenden Stimmungsschwankungen über sich ergehen lassen musste und in der Endphase des Zusammenschreibens häufig auf meine Gesellschaft verzichtet hat, damit ich meine Freizeit am Schreibtisch verbringen konnte.

Letztlich möchte ich noch die finanzielle Förderung des UED-Projektes durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 616 „Energiedissipation an Oberflächen“ dankend erwähnen.



# Lebenslauf

Name	Andreas Janzen
Geburtsdatum/-ort	11. Januar 1975, Emsdetten (Westfalen)
Familienstand	ledig, keine Kinder
1981–1985	Grundschule, Emsdetten
1985–1994	Arnold-Janssen-Gymnasium, Neuenkirchen-St. Arnold Abschluss: allgemeine Hochschulreife
10/1994–09/1995	Grundwehrdienst als Stabsdienstsoldat
10/1995–11/2000 09/1997	Studium an der Universität Essen, Studiengang Physik Vordiplom
10/1999–10/2000	Diplomarbeit, Universität Essen <i>Temperaturabhängigkeit der Surfactant-modifizierten Epitaxie von Ge auf Si(111)</i>
11/2000	Studienabschluss als Diplom-Physiker
01/2001–10/2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Physik der Universität Essen, später Universität Duisburg-Essen
seit 02/2007	Angestellter der Fa. Omicron Nanotechnology GmbH, Taunusstein, als Technischer Produktmanager Elektronenspektroskopie/Projektleiter

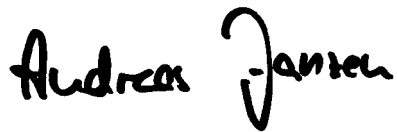


Wiesbaden, 16. Februar 2010



# Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

A handwritten signature in black ink, reading "Andreas Janßen". The signature is written in a cursive style with a large, looped 'J'.

Wiesbaden, 16. Februar 2010